

THESE

présentée à

LA FACULTE DES SCIENCES DE PARIS

pour l'obtention du titre

de **DOCTEUR de L'UNIVERSITE**

de **PARIS**

(mention Sciences)

par **M. jean-claude CATONNE**

sujet de la THESE : Contribution à la Séparation de divers

éléments par Electrolyse Interne

soutenue le 13 décembre 1971, devant la Commission

composée de : Président : **M. CHEMLA**

Examineurs : **M. BONNEMAY**

M. ROYON

THESE

présentée à

LA FACULTE DES SCIENCES DE PARIS

pour l'obtention du titre

de **DOCTEUR de L'UNIVERSITE**

de **PARIS**

(mention Sciences)

par **M. jean-claude CATONNE**

sujet de la THESE : Contribution à la Séparation de divers

éléments par Electrolyse Interne

soutenue le 13 décembre 1971, devant la Commission

composée de : Président : **M. CHEMLA**

Examineurs : **M. BONNEMAY**

M. ROYON



A Nicole et Véronique.



Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41556024_0008

Ce travail a été exécuté au Laboratoire d'Electrochimie du Conservatoire National des Arts et Métiers, sous la direction de Monsieur le Professeur BONNEMAY à qui j'exprime toute ma gratitude pour l'intérêt qu'il a porté à mon travail et pour ses précieux encouragements.

La partie consacrée à l'exploitation des résultats à partir de l'utilisation des radioéléments a été réalisée au Commissariat à l'Energie Atomique, Sous-Direction-Essais, et je tiens à en remercier deux de ses Ingénieurs : Messieurs M. DUPUIS et F. VAN KOTE pour les conseils qu'ils m'ont prodigués et l'aide efficace qu'ils m'ont apportée.

Je remercie également Monsieur le Professeur M. CHEMLA d'avoir bien voulu accepter de présider mon Jury.

Je tiens également à remercier Monsieur J. ROYON pour la formation qu'il a su me donner, les conseils judicieux dont il a su me faire profiter ainsi que les facilités matérielles qui m'ont été accordées.

SOMMAIRE

	pages
A - INTRODUCTION	1
B - DEFINITION ET PRINCIPE	3
C - GENERALITES SUR LES DEPOTS METALLIQUES	8
I - LE TRANSPORT DE MASSE	8
II - LE TRANSFERT DE CHARGE ET LA CRISTALLISATION	8
III - NOTION DE SITE PROBABLE DE TRANSFERT DE CHARGE	10
IV - INFLUENCE DES DIFFERENTS PARAMETRES PHYSICO-CHIMIQUES SUR L'ASPECT DES DEPOTS	11
1- Les paramètres électrochimiques proprement dits	11
2- Les paramètres physiques	11
3- Les paramètres chimiques	12
D - APPAREILLAGE ET TECHNIQUE OPERATOIRE	14
I - LA CELLULE	14
II - LES ELECTRODES	16
III - LES ORGANES ANNEXES	16
E - CHOIX ET IMPORTANCE PRATIQUE DES DEUX PRINCIPAUX PARAMETRES PHYSICO-CHIMIQUES	19
F - OBJET DES SEPARATIONS A EFFECTUER; ASPECT THEORIQUE DU PROCEDE	21
I - CONSIDERATIONS THERMODYNAMIQUES DU SYSTEME A L'EQUILIBRE	22
1- Système simple	22
2- Système complexe	22

	Page
3- Diagrammes tension pH des systèmes cathodiques	5
a- Systèmes de l'argent	6
b- Systèmes du palladium	6
c- Systèmes du tellure	30
d- Systèmes du cadmium	30
4- Diagrammes tension pH des systèmes anodiques	32
a- Systèmes du cuivre	32
b- Systèmes du plomb	32
c- Systèmes du fer	34
d- Systèmes du zinc	34
5- Conditions théoriques de séparation, exemple de schéma	36
II - CONSIDERATIONS CINETIQUES THEORIQUES	39
G - ETUDE EXPERIMENTALE	45
I - EVOLUTION DES POTENTIELS DANS LA SAUMURE	45
1- Systèmes cathodiques	45
a- Argent	45
b- Palladium	49
c- Tellure	51
d- Cadmium	51
2- Systèmes anodiques	53
a- cuivre	53
b- fer	5
c- plomb	55
d- zinc	56
e- diagrammes tension pH des systèmes anodiques dans la saumure en présence de carbonates	57

II - COMPORTEMENT POTENTIOCHIMIQUE DES DIFFERENTS SYSTEMES	57
1 - Les systèmes cathodiques	60
a- Dépôts d'argent sur platine	60
b- Dépôt de palladium sur platine	61
c- Dépôt de Tellure sur platine	62
d- Dépôt de cadmium sur platine	63
2 - Les systèmes anodiques	65
a- Le cuivre	65
b- Le fer	65
c- Le plomb	66
d- Le zinc	67
3 - Schéma de séparation	68
4 - Influence de la nature de la cathode sur l'allure des courbes de polarisation cathodiques du tellure	70
5 - Influence de l'addition d'E.D.T.A. dans le compartiment cathodique	70
III - SCHEMA DE SEPARATION ADOPTE	71
IV - ETUDE DE LA CINETIQUE DE SEPARATION A L'AIDE DES RADIO-TRACEURS	75
1- Conditions d'exploitation	75
a- Echange isotopique	75
b- Prélèvements	77
c- Géométrie de comptage	77
d- Comptage proprement dit	77
2- Montage	77
3- Séparations avec anodes de cuivre et zinc	77

	Page :
1- Influence du pH sur la cinétique	81
5- Influence de la nature de la cathode	81
6- Influence de l'action conjuguée d'addition d'E.D.T.A. et de la variation du pH dans la saumure.	83
V - ETUDE DE L'INFLUENCE DE DIFFERENTS PARAMETRES PHYSICO-CHIMIQUES SUR LA CINETIQUE DE DEPOT A PARTIR DE L'INTERPRETATION DES COURBES $I=f(t)$ et $E=f(t)$	85
1- Le montage associé	85
2- Allure des courbes I et $E=f(t)$ en régime continu	90
a- Dans le cas d'une seule espèce	90
b- Dans le cas d'un mélange	90
3- Allure des courbes $E=f(t)$ en régime périodique	93
4- Allure des courbes $I=f(E)$	93
5- Rôle de la résistance de charge	96
6- Influence de la température	96
H - CONCLUSION	97
BIBLIOGRAPHIE	

A - INTRODUCTION

Parmi l'ensemble des méthodes électrochimiques d'analyse, l'électrolyse interne apparaît comme étant quelque peu délaissée, tant sur le plan du laboratoire que sur celui, plus appliqué, des méthodes routinières.

Cependant, sa facilité de mise en oeuvre ainsi que l'investissement particulièrement faible qu'elle nécessite en font une méthode de choix lors d'un contrôle rapide, et suffisamment précise dans le cadre de l'analyse ou de la séparation des constituants électrodéposables d'une solution.

Dans le présent travail, en nous efforçant de faire ressortir l'originalité du procédé, nous avons voulu mettre en évidence l'ensemble des paramètres qui font de l'électrolyse interne à compartiments séparés une méthode d'analyse et de séparation à la fois simple, rapide et "quantitative", lorsqu'elle est convenablement appliquée à la séparation en quantités pondérables de quelques uns des constituants d'une solution de produits de fission.

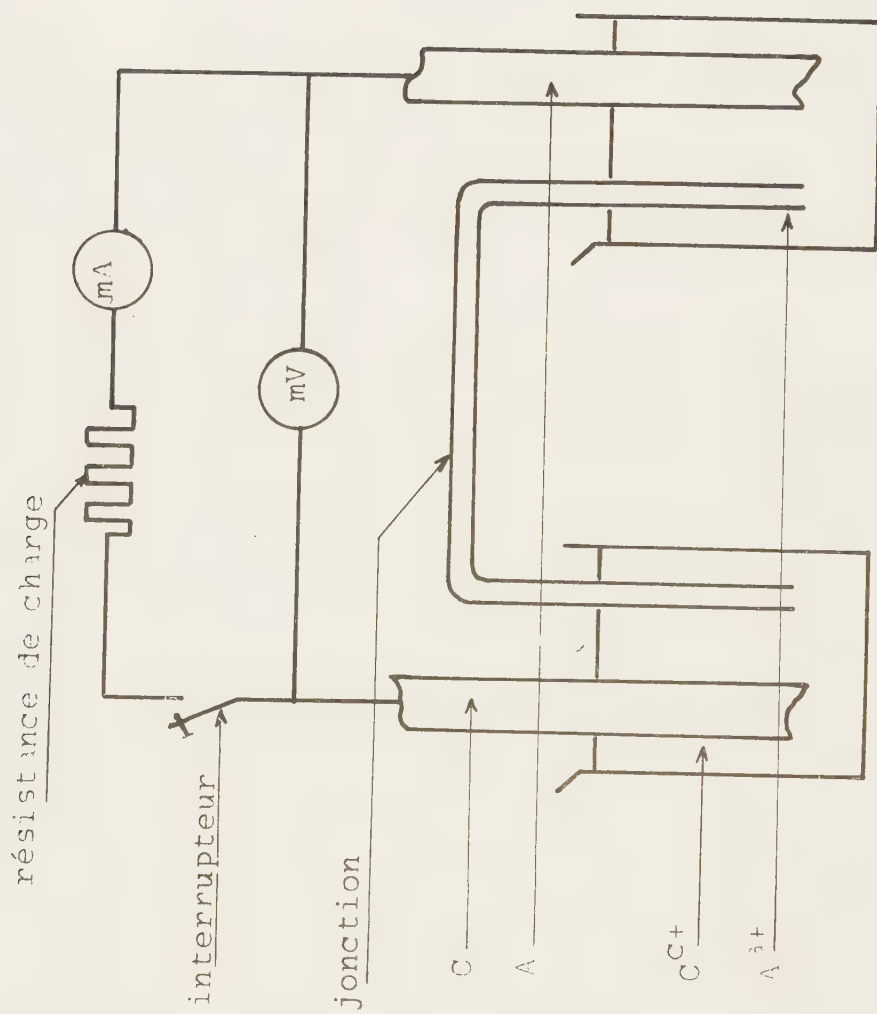


Figure 1 : Schéma de principe de l'électrolyse interne à compartiments séparés.

B - DEFINITION ET PRINCIPE

On définit l'électrolyse interne comme étant l'ensemble des phénomènes qui se produisent lorsqu'on provoque spontanément le dépôt d'un métal à partir du déplacement de ses ions en solution au moyen d'un métal plus électropositif que lui.

Dans les conditions expérimentales qui nous étaient imposées, il s'agissait d'appauvrir quantitativement une solution riche en produits de fission d'un de ses constituants avec un minimum de contamination; nous avons été rapidement amenés à concevoir un appareillage dans lequel les compartiments anodique et cathodique sont séparés sous peine de perdre une partie du dépôt mal "accroché" tant il est "brulé" et trop "contaminé" tant il est spongieux ou, inversement, de voir rapidement cesser la réaction et par conséquent le rendement de l'opération lorsque le dépôt n'est plus assez poreux.

Le schéma de principe du montage utilisé est conforme à celui de la figure 1 et dans un tel système, si on choisit convenablement certains des paramètres physico-chimiques, on est en mesure de faire de l'électrolyse interne à compartiments séparés, un moyen à la fois rapide et quantitatif de séparation par dépôts ou codépôts métalliques, sans apport extérieur d'énergie.

Ainsi, lorsqu'on ferme l'interrupteur I d'un tel montage, on provoque le déséquilibre thermodynamique de chacun des deux systèmes A/A^{a+} et C/C^{C+} qui doivent évoluer par conséquent vers un nouvel état énergétiquement identique. Ainsi que nous le verrons par la suite, la thermodynamique conventionnelle offre un moyen de prévoir le sens et la forme de chacune des évolutions. Nous aurons là un outil de choix pour faire de ce procédé un moyen quantitatif de séparation, alors que la cinétique électrochimique expérimentale associée ou non à l'emploi des traceurs radioactifs fourniront toutes les indications nécessaires pour savoir s'il est, au surplus, un moyen rapide.

....

Le principe de la méthode, en vertu de ce que nous venons de définir, doit être, en tout point comparable à celui du fonctionnement d'une pile dont on désirerait épuiser en matière l'un de ses compartiments.

Ainsi, en court-circuitant les électrodes A et C sur la résistance de charge R, la tension aux bornes V est telle que :

$$V = RI = E - \rho I \quad (1)$$

lorsque I est l'intensité du courant débité par la pile de force électromotrice (f.e.m.) E et de résistance interne ρ .

On en tire facilement :

$$I = \frac{E}{R + \rho} \quad (2)$$

On sait que dans l'expression de E intervient la notion de potentiel d'équilibre E^+ et E^- des électrodes positive et négative, avec :

$$E = E^+ - E^- \quad (3)$$

On sait également que le terme ρI n'est pas simple, puisqu'il englobe, d'une part, un terme purement ohmique $\underline{r}I$ qui caractérise l'aptitude que possède la solution à laisser passer le courant électrique lorsque $\underline{r}$ est la résistance "équivalente" de la pile, assimilable dans ces conditions à un conducteur métallique dont il convient de définir la conductivité $\underline{\chi}$, la distance $\underline{l}$ ainsi que la surface $\underline{S}$ des électrodes; grandeurs liées entre elles par la relation :

$$r = \frac{1}{\underline{\chi}} \cdot \frac{1}{\underline{S}} \quad (4)$$

d'autre part, le terme ρI fait intervenir dans son expression deux grandeurs indépendantes η^+ et η^- qui marquent l'"irréversibilité" de chacune des deux électrodes et qui peuvent se dé-

finir, pour une densité de courant donnée (d.d.c.), comme étant la différence entre le potentiel E_J que prend une électrode lorsqu'elle est soumise à une densité de courant $\underline{J}$ ($J = \frac{I}{S}$) et son potentiel à courant nul $E_{J=0}$, ce que l'on peut écrire :

$$\eta = E_J - E_{J=0} \quad (5)$$

appliquée à chacune des deux électrodes, cette expression devient :

- pour la positive :

$$\eta^+ = E_J^+ - E_{J=0}^+ \quad (6)$$

- pour la négative :

$$\eta^- = E_J^- - E_{J=0}^-$$

On montre également qu'en fonction de la nature du régime cinétique dans lequel on se place, les surtensions peuvent être, ou non, liées aux densités de courant.

Dans tous les cas, et en vertu de (3), on aboutit à :

$$I = \frac{(E_{J=0}^+ - E_{J=0}^-) + (\eta^+ - \eta^-)}{(R + r)} \quad (7)$$

Expression dans laquelle on constate que seul le dénominateur peut avoir une valeur simple et constante au cours du temps à condition de maintenir également constants les paramètres dont dépend le terme $\underline{r}$, c'est-à-dire :

- géométrie de la cellule,
- température du bain,
- forte concentration d'un électrolyte support judicieusement choisi en raison de sa conductivité élevée.

En outre, lorsqu'on opère ainsi que nous le faisons, dans des compartiments séparés, il convient de tenir compte de la résistance additionnelle de la séparation (r_s) que l'on cherchera à rendre la plus faible possible. L'expression précédente devient alors :

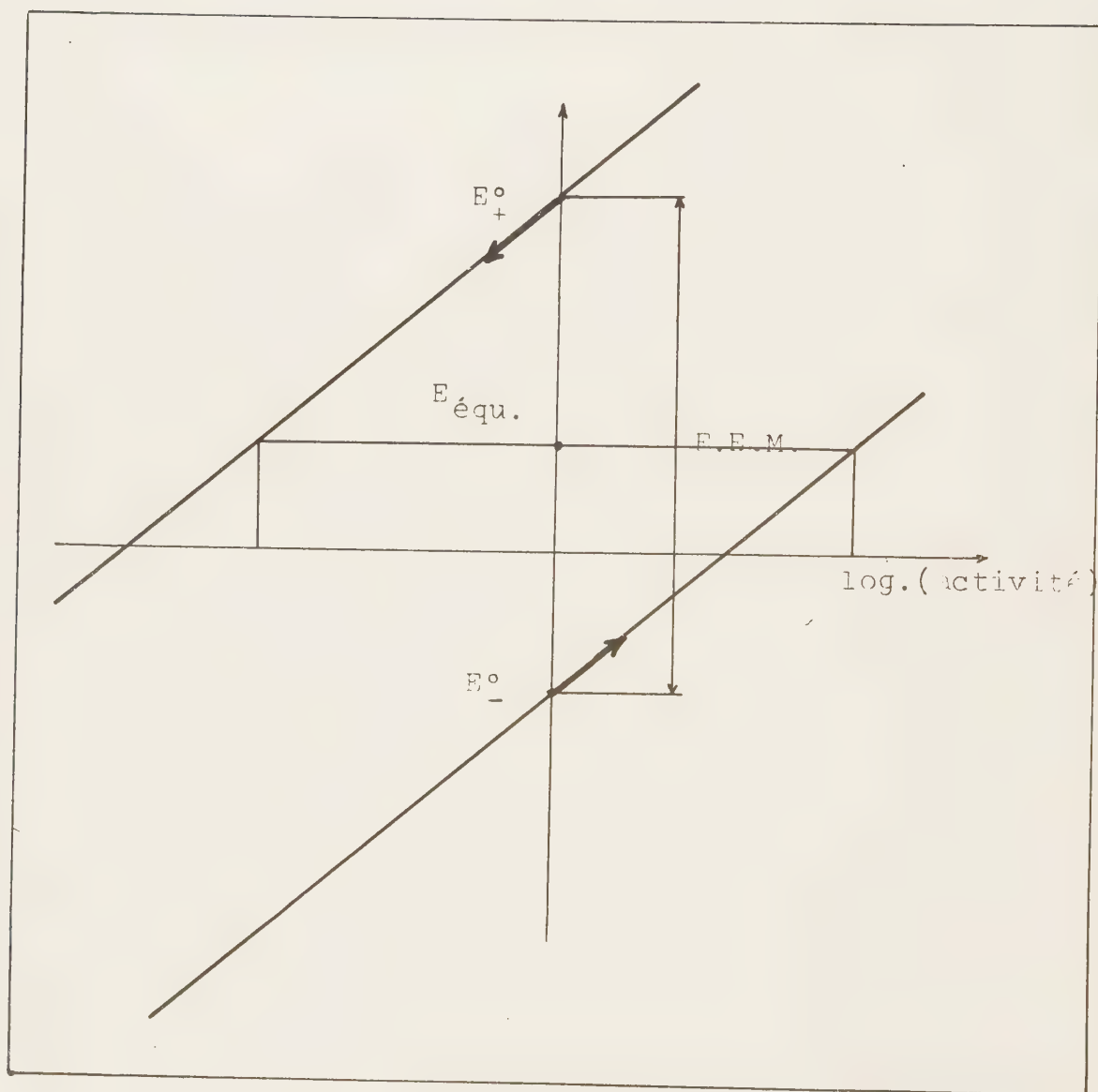


Figure 2 : Diagramme théorique de NERNST.

$$I = \frac{(a_{J=0} - a_{J=0}^-) - (a_{J=0} - a_{J=0}^-)}{(R + r + r_e)} \quad (1)$$

La consultation du diagramme de NERNST de la figure 2 nous montre, dans le cas particulier où l'on admet que les activités de chacune des espèces ioniques ainsi que leur valence sont prises comme égales à l'unité, que l'électrode positive doit se comporter en cathode pour évoluer vers des potentiels plus négatifs alors que l'anode initialement négative, en s'ionisant, deviendra de plus en plus positive.

On sait enfin que la valeur de I tirée de (8) ne peut être qu'une expression instantanée. Aussi, dans le but d'augmenter la rapidité du procédé, on cherchera à augmenter au maximum l'intensité initiale du courant. Pour réaliser cette condition l'expression précédente nous montre qu'il faut :

- avoir des potentiels à courant nul les plus éloignés possible,
- opérer avec le minimum de surtensions,
- réaliser une cellule possédant une faible résistance ohmique.

Comme la nature du couple C/C^{+} demeure imposée par l'expérience, seul le choix judicieux du couple A/A^{+} reste à la disposition de l'expérimentateur qui devra, en outre, réunir les conditions physico-chimiques les plus favorables pour obtenir un dépôt métallique brillant et adhérent, conditions indispensables d'une contamination minimale.

Dans le cas particulier des dépôts métalliques obtenus par voie électrolytique avec apport extérieur d'énergie, certains auteurs ont essayé de définir les principales étapes du processus. Nous allons nous y référer avant d'étudier l'influence du rôle des différents paramètres physicochimiques sur l'aspect des dépôts.

C - GENERALITES SUR LES DEPOTS METALLIQUES.

Nous venons donc de voir que le principe de l'électrolyse interne à compartiments séparés consiste, après avoir choisi judicieusement l'une d'elle, à coupler deux électrodes afin de provoquer, par dépôt métallique, le déplacement d'une espèce ionique de sa solution.

Il convient maintenant d'analyser la suite des différentes étapes du processus de dépôt ainsi que le rôle rempli par chacun des différents paramètres physico-chimiques vis-à-vis de sa structure.

En ce qui concerne le mécanisme d'un dépôt par voie électrolytique, nous nous référerons le plus souvent à l'ouvrage ⁽¹⁾ de BOCKRIS et RAZUINEY. Conformément à ce qui est admis aujourd'hui, ces auteurs définissent deux actes élémentaires au cours du processus :

I - LE TRANSPORT DE MASSE,

qui représente l'étape au cours de laquelle l'ion solvaté, du sein de la solution, atteint la proximité immédiate de la cathode sous l'action unique ou simultanée :

- de la migration (effet du champ électrique),
- de la diffusion (effet d'un gradient de concentration),
- de la convection (effet de l'agitation ou de la température).

II - LE TRANSFERT DE CHARGE ET LA CRISTALLISATION,

dont la conséquence est le passage de l'ion de la phase liquide (électrolyte) à la phase solide (cathode) sous forme d'atome du réseau métallique.

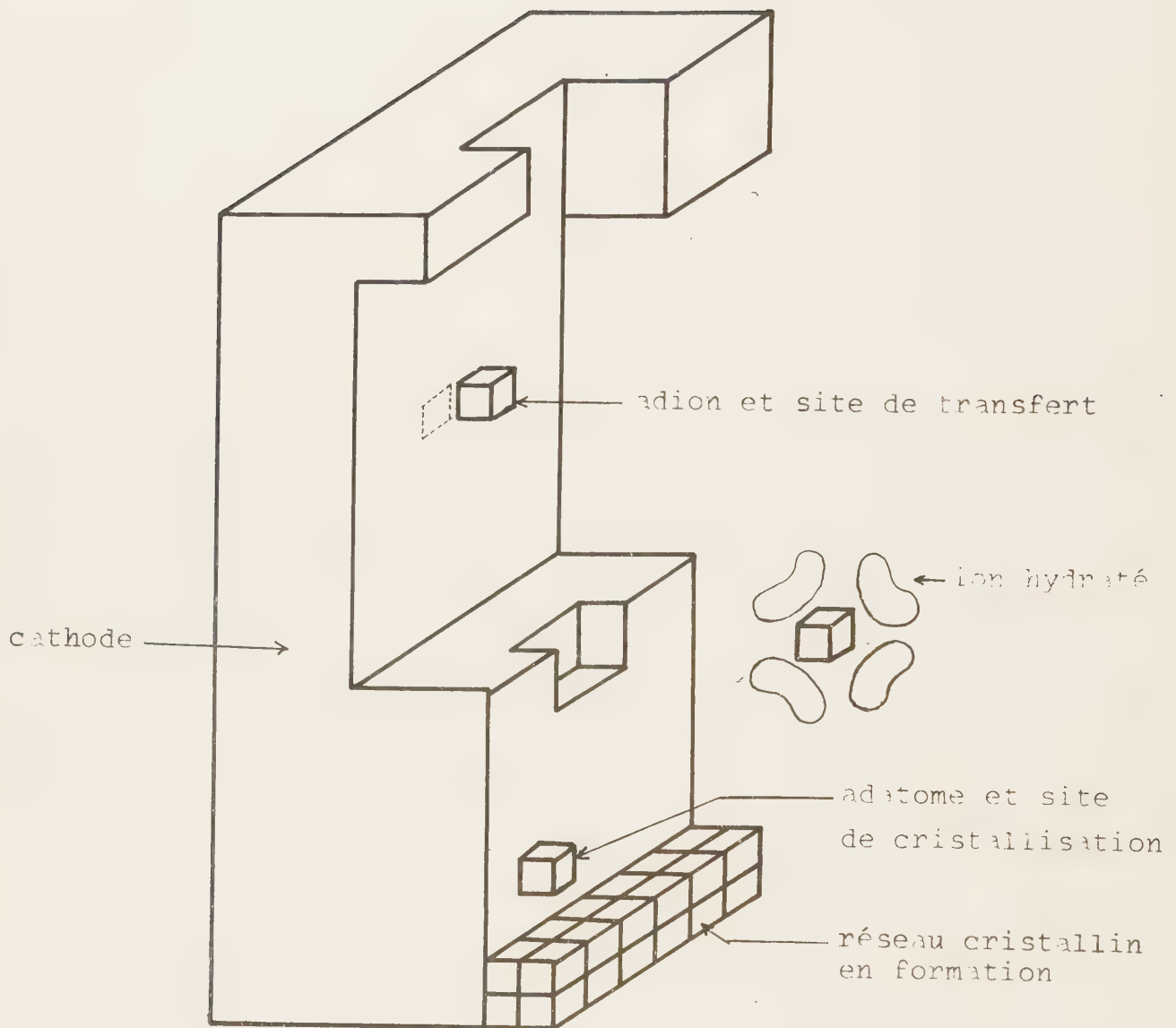


Figure 3 : Principales phases du mécanisme de dépôt par voie électrolytique selon BOCKRIS.

1 - Une première théorie voulait que cette étape se fasse par réduction directe de l'ion sur une imperfection, une dislocation ou sur un cristal incomplètement formé de la couche superficielle de la cathode. Dans ce cas, cristallisation et transfert étaient simultanés.

2 - D'après BOCKRIS et RAZUMNEY, ce serait plutôt une décharge sur un point privilégié de la cathode (qualifié de "site de transfert" par les auteurs), suivie du transport de l'ion déchargé ("adion") jusqu'à un "site de cristallisation". Dans cette dernière hypothèse, transfert et cristallisation sont deux phénomènes successifs, régis chacun par leur propre cinétique.

C'est parce que le centre du cation se trouve dans la double couche cathodique, donc à plusieurs angströms de celle-ci, et parce qu'il existe des interactions importantes entre les orbitales électroniques des atomes du réseau et celles de "l'ion déchargé" que l'on ne peut pas parler d'atome proprement dit, mais plutôt d'ion adsorbé ou adion - figure 3 -

III - NOTION DE SITE PROBABLE DE TRANSFERT DE CHARGE.

Le transfert des charges d'un ion depuis sa couche d'hydratation sur un point de la surface métallique peut se produire différemment selon la géométrie du site sur lequel il se décharge.

A partir du moment où l'ion s'est incorporé au réseau cristallin, il a perdu un certain nombre de ses molécules d'eau d'hydratation. D'après COMY et BOCKRIS ⁽²⁾, ce nombre évolue selon la géométrie du site. Ils ont, en outre, calculé que, malgré la grande stabilité d'une particule déposée dans un encaissement (due à la profonde cohésion inter-atomique), l'énergie d'activation d'un transfert sur une surface plane est plus faible que sur une surface irrégulière.

En vertu du principe des moindres énergies, la probabilité de transfert sur une surface plane est donc plus élevée que sur toute autre surface.

IV - L'INFLUENCE DES DIFFERENTS PARAMETRES PHYSICO-CHIMIQUES SUR L'ASPECT DES DEPOTS.

Dans le cas particulier des dépôts à partir d'une source d'énergie extérieure au système étudié, on a pour habitude d'en définir trois principaux :

1 - Les paramètres électrochimiques proprement dits

parmi lesquels il convient de faire figurer :

a) la surtension qui, lorsqu'elle augmente provoque un surcroît dans la diffusion en surface des adions.

b) l'influence de la nature et de l'état de surface du substrat qui, pour une espèce ionique donnée en solution, influent ou non sur la surtension.

c) l'influence de la densité de courant qui, au fur et à mesure qu'elle s'élève conduit à des structures fines en augmentant le nombre des sites de germination jusqu'à un seuil optimal au-delà duquel le dépôt "brûle".

2 - Les paramètres physiques.

Tels que la température dont le rôle est d'élargir les limites favorables des densités de courant élevées et d'accroître la grosseur des cristaux, ou l'agitation, dont le rôle fondamental est de favoriser les échanges entre l'électrolyte et le proche catholyte dans sa couche de diffusion de manière à en limiter l'appauvrissement trop prononcé.

3 - Les paramètres chimiques dont l'influence sur l'aspect et la qualité d'un dépôt reste un élément prépondérant.

Parmi ceux-ci on peut citer :

a) la concentration saline directement liée à la conductibilité de la solution, donc à la résistance interne de la cellule que l'on aura intérêt à maintenir la plus basse possible.

b) Le pH de la solution dont l'importance est fonction de la position relative du métal à déposer dans l'échelle des potentiels par rapport à celle de l'hydrogène.

c) La composition de la solution qui peut dans certains cas, renfermer certains agents complexants, véritables réservoirs de cations tant il est vrai que la plupart des dépôts métalliques se font à partir de bains de sels complexes.

Elle peut également renfermer des agents d'addition favorisant l'attaque de l'anode (accélérateurs de corrosion).

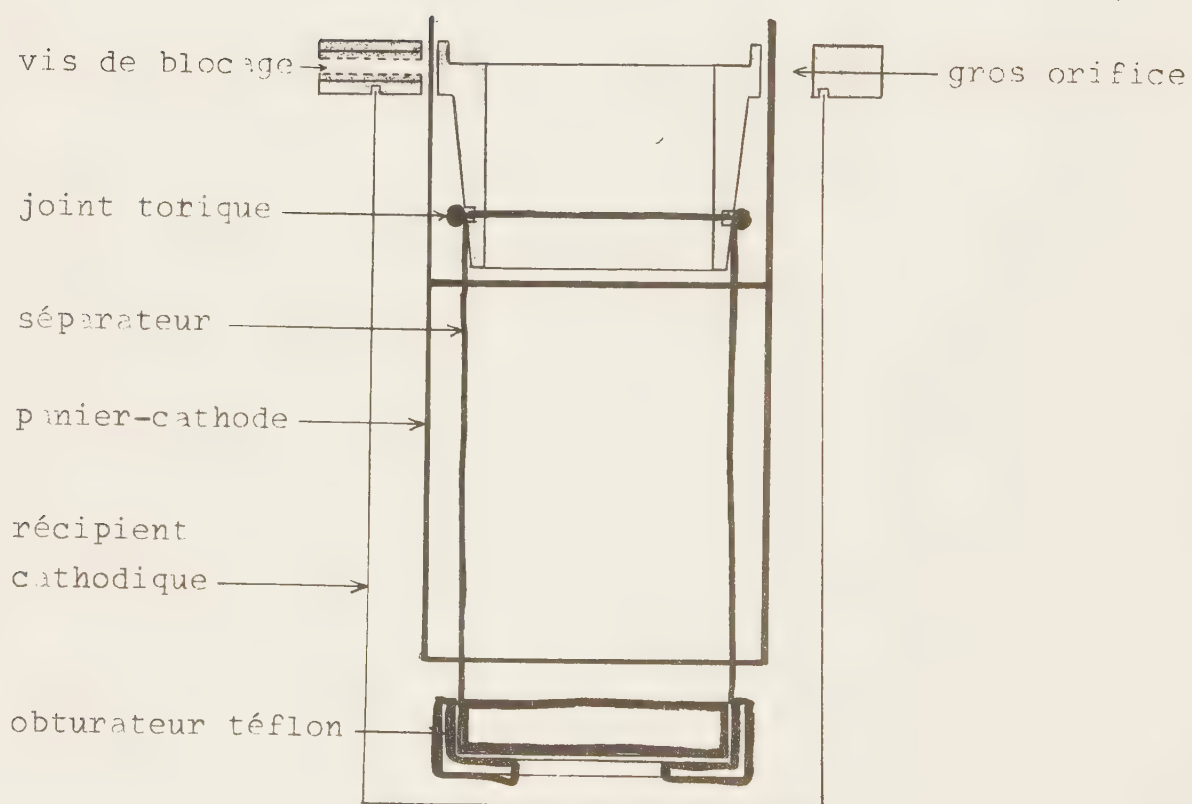
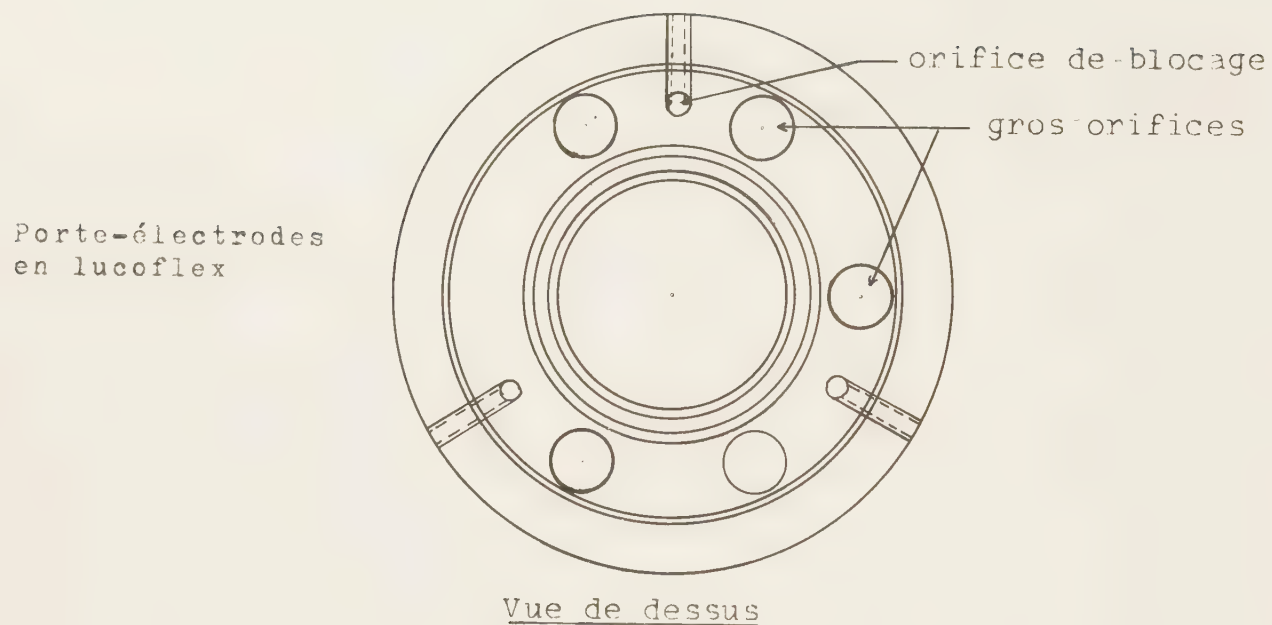


Figure 4 : Schéma de la cellule avec sa cathode

D - APPAREILLAGE ET TECHNIQUE OPERATOIRE.

L'appareillage proprement dit se compose de trois parties principales qui sont :

- la cellule,
- les électrodes,
- les organes annexes.

En ce qui concerne les deux premières, nous avons cherché à réaliser un bloc compact avec lequel on sera assuré d'un minimum de manipulations en fin d'expérience lors de son utilisation sur produits radioactifs.

I - LA CELLULE

Se compose (figure .) d'un porte-électrodes en matière plastique (lucoflex) possédant un certain nombre d'orifices aux diamètres différents sur sa partie supérieure.

Les plus petits sont utilisés pour maintenir les branches verticales de la cathode. Trois vis de blocage en assurent la rigidité et le contact électrique.

Les plus gros, au nombre de quatre, permettent l'introduction dans le récipient cathodique :

- d'une électrode de référence à calomel saturé (E.C.S.)
- de trois embouts en verre terminés par des rodages sphériques et dont le rôle consiste, pour deux d'entre-eux, à permettre le renouvellement éventuel du catholyte ainsi que, pour le troisième, un barbotage gazeux (azote R par exemple).

La séparation de chacun des compartiments a été réalisée grâce à l'emploi d'une membrane cylindrique cellulosique semi-perméable (boyau "NOJAX") car sa faible résistance électrique dans des milieux à haute force ionique en faisait en effet un élément séparateur de choix.

Elle est maintenue dans la gorge de la partie basse du porte-électrode au moyen d'un joint torique en caoutchouc et

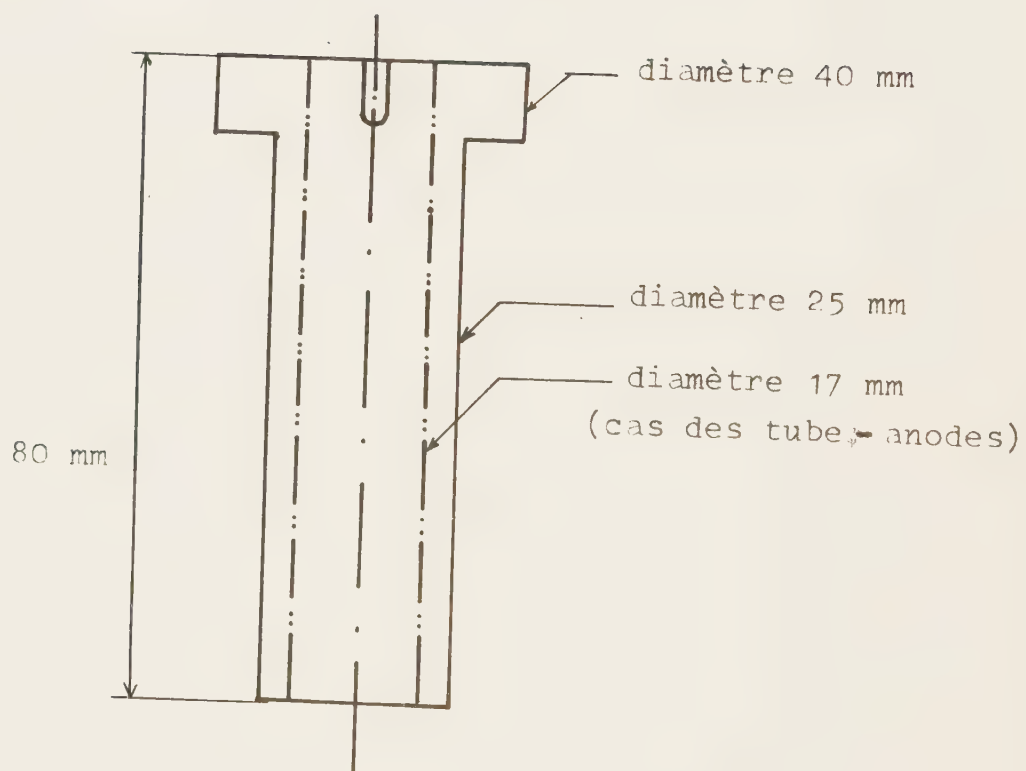


Figure 5 : Schéma des anodes, échelle 1/1.

fermée dans sa partie inférieure au moyen d'un obturateur en téflon composé de deux pièces, mâle et femelle, venant pincer la base du séparateur, réalisant ainsi son étanchéité.

Cet ensemble, lorsqu'il est en état de fonctionnement, renferme environ :

- 100 ml de catholyte en employant les boîtiers plastiques,
- 190 ml de catholyte en employant le récipient thermostaté,
- 70 ml d'anolyte avec une anode creuse,
- 20 ml d'anolyte avec une anode pleine.

II - LES ELECTRODES.

Le cathode est un panier d'or ou de platine dont la masse n'excède pas une vingtaine de grammes.

L'anode est en cuivre, zinc, fer ou plomb, selon le cas. C'est un barreau de métal pur (99,9% minimum, exception faite pour le fer qui est en acier "métallurgique"), que nous avons tourné aux cotes désirées. Dans certains cas, nous avons réalisé un tube (figure 5) dans lequel plongeaient :

- une électrode référence type E.C.S.,
- deux embouts en verre terminés par des rodages sphériques pour renouveler le liquide anodique et assurer son agitation.

III - LES ORGANES ANNEXES.

Se composent d'un certain nombre d'appareils ou de matériels qui ont eu leur rôle au cours de l'étude; ce sont :

- des résistances à décades A.O.I.P.,
- des enregistreurs potentiométriques linéaires à plusieurs voies (6 voies MECI et 4 voies PHILIPS),
- des enregistreurs XY HEWLETT PACKARD,
- un bloc de polarisation TACUSSEL composé d'un potentiostat PRT 2.000, d'un pilote de potentiel type SERVOVIT et

de deux volmètres numériques à très haute impédance d'entrée
type ARIES 1.000,

- une chaîne de comptage spectrogamma graphique type
INTERTECHNIC, 400 canaux,

- des traceurs radioactifs fournis par les laboratoi-
res spécialisés du C.E.A. à SACLAY.

.....

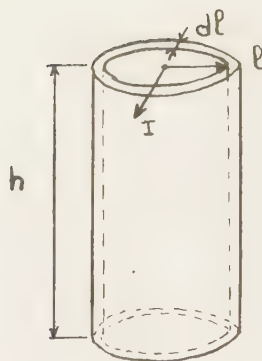
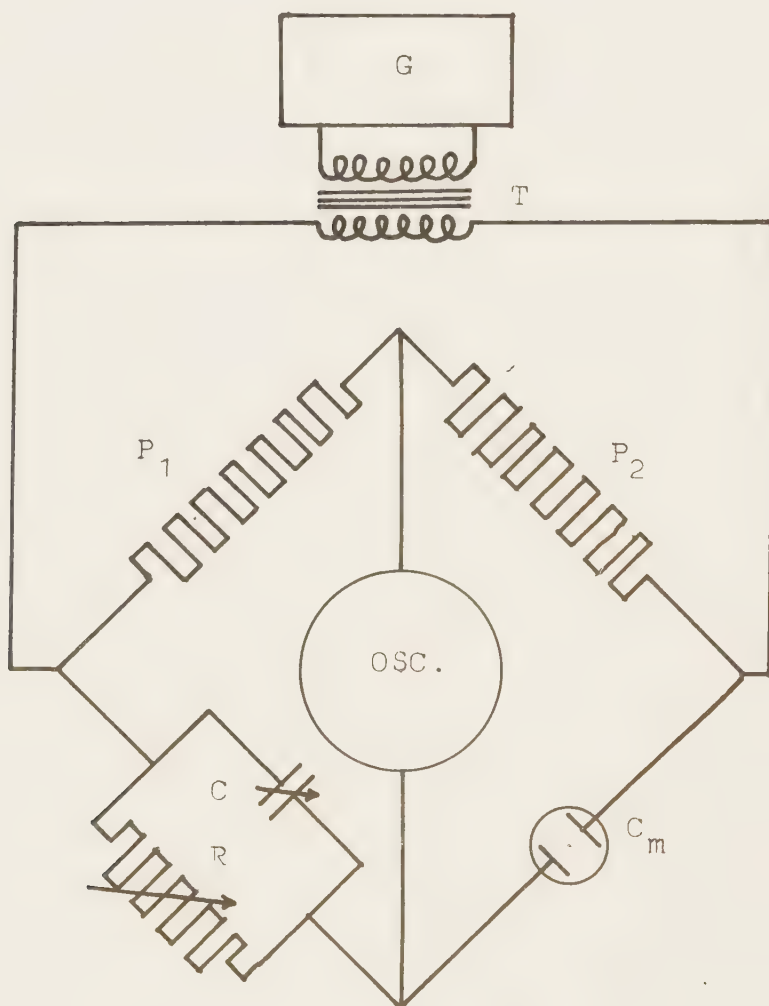


Figure 6 : Elément de résistance tubulaire parcouru par un courant radial, assimilé à notre cellule.



- G : Générateur de fréquences, PHILIPS GM 2307
- T : Transformateur écran A.O.I.P.
- P₁, P₂ : Eléments d'une tête de pont A.O.I.P. RD 2
- OSC. : Oscilloscope PHILIPS, PM 3230
- C : Cellule conductimétrique
- R, C : Boîtes de résistance A.O.I.P. RD 6 et de capacités CD 4

Figure 7 : Schéma de principe du pont de KOHLRAUSCH

E - CHOIX ET IMPORTANCE PRATIQUE DES DEUX PRINCIPAUX PARAMETRES PHYSICO-CHIMIQUES.

Parmi les principaux paramètres physico-chimiques ayant un rôle important dans le processus de dépôt, nous avons noté la résistance interne de la cellule ainsi que la composition de la solution.

Afin de minimiser la première, nous avons tenu à opérer dans une géométrie cylindrique puisqu'on sait, dans ces conditions, qu'un élément de conducteur métallique de conductivité χ et hauteur h parcouru par un courant radial, lui offre une résistance dr telle que :

$$dr = \frac{1}{\chi} \frac{dl}{2\pi hl} , \quad (\text{figure 6}), \quad (9)$$

Un tube métallique de même hauteur présentera une résistance :

$$r = \frac{1}{\chi} \frac{1}{2\pi h} \log_e \frac{e}{i} \quad (10)$$

si e et i en sont respectivement les diamètres extérieur et intérieur.

En assimilant, en première approximation, un tel tube à notre cellule, nous aboutissons à l'expression :

$$r = \frac{1}{2\pi\chi} \cdot \frac{1}{h} \cdot \log_e \frac{c}{a} \quad (11)$$

lorsque χ est la conductivité de l'électrolyte à la température de l'expérience, c et a respectivement les diamètres de la cathode (4,5 cm) et de l'anode (2,5 cm).

Une mesure réalisée au pont de KOHLRAUSCH (figure 7) en opérant dans un bain maintenu à $24^\circ\text{C} \pm 1^\circ\text{C}$ nous a donné pour r une valeur voisine de 0,28 Ω .

En présence de la membrane de séparation préalablement immergée pendant une durée de quatre minutes, nous avons noté une valeur de $0,31 \Omega$. Soit une contribution de l'ordre de 10% dans la valeur du terme ohmique de la résistance interne pour la membrane.

Le choix de l'électrolyte support, solution de chlorure de sodium à 300 grammes par litre de solution et notée "SAUMURE NaCl" dans la suite, a été effectué en raison de la nature même de la séparation chimique que nous avons à réaliser.

Nous avons cherché à opérer à partir de composés complexes, faciles à manier, non toxiques et peu basiques pour ne pas détériorer la membrane cellulosique. La saumure précédente remplissait ces conditions. Nous l'avons donc adoptée comme électrolyte support.

Les masses à séparer étaient, dans tous les cas, de 5 mg en chacun des éléments. Nous verrons que quelquefois nous avons été conduits à n'opérer que sur une fraction de la masse initialement recommandée.

Dans la plupart des cas, la température à laquelle nous opérions était l'ambiante; quelques expériences particulières nous ont amené à envisager des températures supérieures. Nous les avons rapidement abandonnées à cause des diffusions perturbatrices au travers du boyau séparateur.

F - OBJET DES SEPARATIONS A EFFECTUER; ASPECT THEORIQUE DU
PROCEDURE.

L'application immédiate du procédé visait, à partir de l'adjonction de leurs entraîneurs en quantité suffisante à une solution de produits de fission, à séparer entre eux les constituants d'un mélange d'argent, de palladium, de tellure et de cadmium. On rappelle, à ce sujet, qu'un entraîneur est un élément naturel ajouté à une solution d'un ou plusieurs de ses isotopes (donc en quantité extrêmement faible), afin d'en augmenter la teneur pondérale en vue d'opérations ultérieures.

La forme chimique initiale ainsi que la masse introduite de chacun des entraîneurs cités figure dans le tableau ci-dessous, d'après (°) :

Entraîneur	Masse équivalente en métal	Forme chimique du composé
Argent	5 mg	$\text{AgNO}_3/\text{HNO}_3$
Palladium	5 mg	$\text{Pd}(\text{C}_2\text{F}_3)_2$
Tellure	5 mg	$\text{Na}_2\text{TeO}_3/\text{NH}_2\text{OH}$
Cadmium	5 mg	$\text{Cd}(\text{NO}_3)_2$

Tableau résumant les quantités d'entraîneur ajoutées (en mg de métal pour 100 ml de catholyte).

En nous conformant à un usage couramment répandu en analyse pour considérer les opérations de séparation comme "quantitatives", nous nous sommes efforcés d'atteindre des appauvrissements de l'ordre de 99,9%.

Et dans l'hypothèse d'une masse atomique moyenne de 100 grammes et d'un volume cathodique de 100 centimètres-cubes, on constate que les concentrations molaires doivent évoluer entre

Concentrations initiales	Concentrations finales
$5.10^{-4} M$	5.10^{-7}

Tableau de variation de la concentration molaire d'une espèce de masse atomique prise égale à 100 dans nos conditions expérimentales (volume cathodique : 100 ml; masse introduite : 5 mg; opération réalisée à 99,9%).

A priori, ces grandeurs semblent faibles, notamment la concentration finale que nous cherchons à atteindre. On verra cependant que l'électrolyse interne à compartiments séparés constitue un outil convenablement adapté pour ce type d'opération.

I - CONSIDERATIONS THERMODYNAMIQUES DU SYSTEME A L'EQUILIBRE.

1 - Système simple.

Dans le cas le plus favorable, lorsque le système est à l'équilibre, sa f.e.m. est donnée par (3),

$$E = E^+ - E^-$$

Chaque potentiel d'électrode est lié aux activités ioniques des ions présents par la loi de NERNST :

$$E^+ = E_C = E_C^0 + \frac{RT}{eF} \log_e |C^{C+}| \quad \text{pour la cathode,} \quad (9)$$

$$E^- = E_A = E_A^0 + \frac{RT}{aF} \log_e |A^{A+}| \quad \text{pour l'anode,} \quad (10)$$

à condition que les équilibres envisagés soient du type :

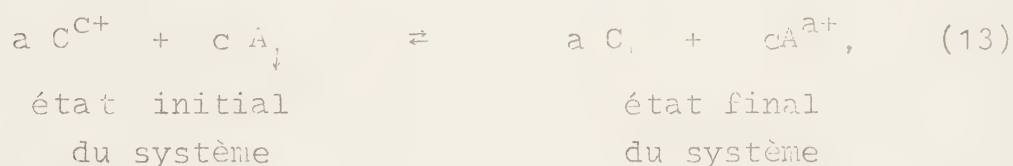
....

$$A_1 \rightleftharpoons A^{a+} + a \text{ électrons}, \quad (11)$$

$$A_2 \rightleftharpoons A^{a+} + a \text{ électrons}, \quad (12)$$

équations dans lesquelles E_A° et E_C° désignent respectivement les potentiels normaux des deux couples, pendant que R, T et F ont leur signification thermodynamique habituelle et les termes entre crochets : les activités ioniques des espèces solubles présentes en solution.

La combinaison de (11) et (12) aboutit à :



Entre les deux situations énergétiques du système à l'équilibre on sait qu'il existe une relation liant la "constante de stabilité" K et son enthalpie libre standard ΔG° :

$$\Delta G^\circ = -RT \log_e K \quad (14)$$

$$\text{si : } K = \frac{[A^{a+}]^c}{[C^{c+}]^a [A_1]^c} \quad (15)$$

On sait également que l'enthalpie libre standard d'une réaction électrochimique prise dans le sens :



est liée au potentiel normal du couple par :

$$\Delta G^\circ = - nFE^\circ \quad (16)$$

En appliquant cette relation aux équations (11) et (12) et en identifiant l'ensemble résultant à la relation (10), on peut dire, dans le cas particulier où les caractéristiques physico-chimiques telles que température, concentrations initiales des espèces ioniques présentes sont identiques, qu'en vertu du principe de la conservation des quantités d'électricité et à condition que les rendements faradiques d'oxydation - relation (12) - et de réduction - relation (11) - soient unitaires, le potentiel final E_f de l'ensemble des deux systèmes élémentaires est lié à chacun de leur potentiel normal par :

$$E_f = \frac{cE_C^0 + aE_A^0}{c+a} \quad , \quad (17)$$

Cette grandeur est également liée à la constante K par :

$$E_f = + \frac{RT}{(a-1)F} \log_e K \quad (18)$$

On notera que la remarque de la page 7 trouve ici toute sa justification : plus les potentiels normaux seront éloignés, plus l'écart entre les potentiels d'équilibre positif et négatif sera important et plus grande sera la constante K; donc plus "quantitative" sera la réaction sur le plan thermodynamique, toutes choses égales par ailleurs.

Il convient également de remarquer, dans le cas précis où l'un des couples C^{C+}/C reste imposé, que c'est le choix judicieux de l'autre couple qui fera de l'électrolyse interne à compartiments séparés une méthode d'analyse "quantitative".

L'expérimentateur ne pourra, dans ces conditions, intervenir que sur un nombre limité de paramètres thermodynamiques :

- température,
- concentrations,
- nombre d'électrons échangés.

....

2 - Système complexe.

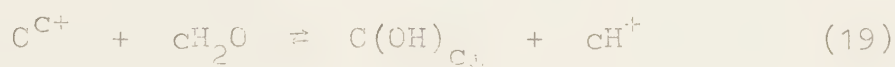
a) Cas des hydroxydes.

Les formes chimiques simples A^{a+} et C^{c+} des espèces ioniques en solution ne sont pas les seules à exister.

En fonction du pH auquel on se placera, on pourra constater l'existence d'espèces complexes, voire d'hydroxydes.

Dans ces conditions, il y aura lieu de compléter les relations (11) et (12) précédentes.

En plus de la réaction (11), on fera intervenir l'équilibre chimique :



ou bien encore :



En présence d'un hydroxyde, l'électrode en équilibre sera le siège de la réaction :



son potentiel d'équilibre variera avec le pH de la solution. Il y aura lieu d'en tenir compte dans les calculs préliminaires.

b) Cas des systèmes polyvalents.

Jusqu'à présent, nous n'avons tenu compte que des systèmes dans lesquels les formes oxydées des espèces étaient à leur degré d'oxydation minimum.

....

Dans certains cas, elles existent à des degrés divers. Le passage de la forme oxydée à la forme réduite peut alors s'effectuer directement et le problème se ramène à celui du cas précédent, alors que dans certains autres cas (celui du tellure par exemple) il existe de nombreux états intermédiaires chez lesquels on peut, au surplus, mettre en évidence soit des hydroxydes, soit des complexes hydroxylés dont la stabilité (donc le potentiel d'équilibre d'électrode) est évidemment fonction de la valeur du pH de la solution.

3 - Diagrammes tension-pH des systèmes cathodiques.

POURBAIX et ses Collaborateurs (⁴) ont établi les diagrammes théoriques de stabilité des systèmes qui nous intéressent à partir de diverses données thermodynamiques.

Nous les reproduisons dans les pages suivantes par rapport à l'électrode à calomel saturée, lorsque les activités des espèces insolubles sont considérées comme unitaires et celles des ions présents comme égales à $10^{-5}M$.

On notera que ces diagrammes ne sont applicables, dans les meilleures conditions, qu'en l'absence de toute substance complexante, à la température de 25°C et en confondant activité et concentration. Nous les limiterons à $pH \leq 12$ puisque nos conditions expérimentales ne nous permettent pas d'opérer en milieu plus basique.

....

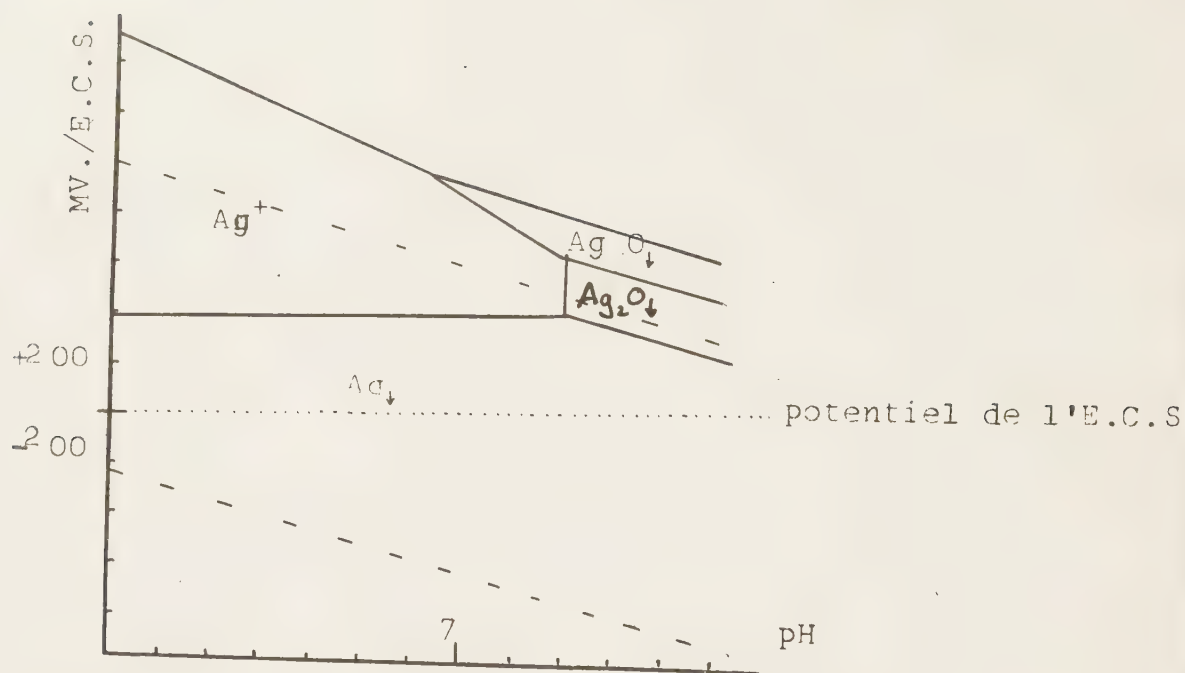


Figure 8 : Diagramme tension-pH des systèmes de l'argent

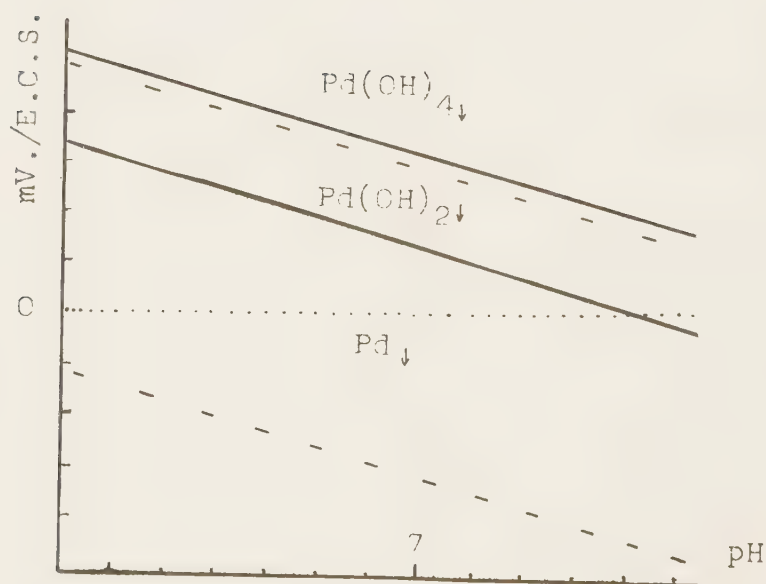


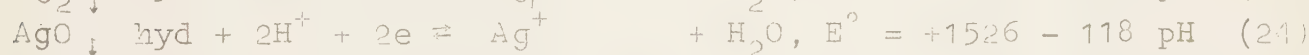
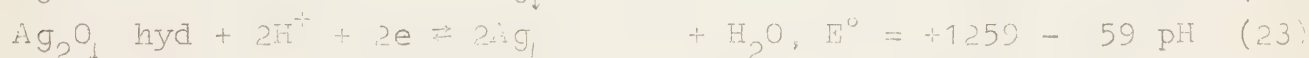
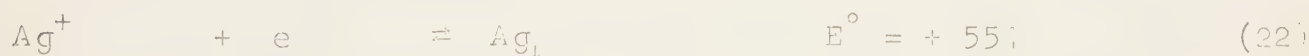
Figure 9 : Diagramme tension-pH des systèmes du palladium

a) systèmes de l'argent - figure 8 -

Les degrés d'oxydation ainsi que les formes chimiques considérées apparaissent dans le tableau suivant :

Degré d'oxydation	Forme chimique du composé
0	$\text{Ag}_{\downarrow}$
+ 1	Ag^{+}
	$\text{Ag}_2\text{O}_{\downarrow}$ hydraté
+ 2	$\text{AgO}_{\downarrow}$ hydraté
	AgO^{-}
	$\text{Ag}_2\text{O}_{\downarrow}$ hydraté

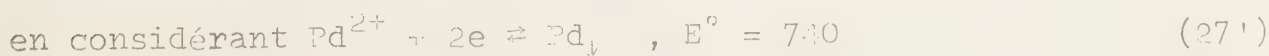
Les réactions électrochimiques accompagnées de leur potentiel normal exprimé en mV/E.C.S. sont données ci-dessous :



b) Systèmes du palladium - figure 9 -

Ce cation particulièrement acide ne possède que deux valences stables, Pd^{IV} et Pd^{VI} qui n'existent en solution aqueuse non complexante que sous la seule forme de leur hydroxyde.

Les réactions électrochimiques accompagnées de leur potentiel normal exprimé en mV/E.C.S. sont données ci-dessous :



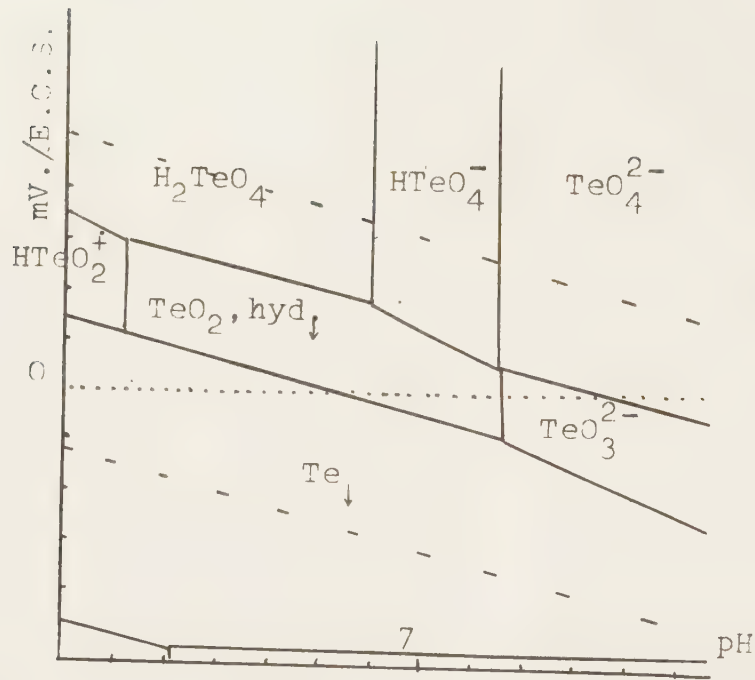


Figure 10 : Diagramme tension-pH des systèmes du tellure

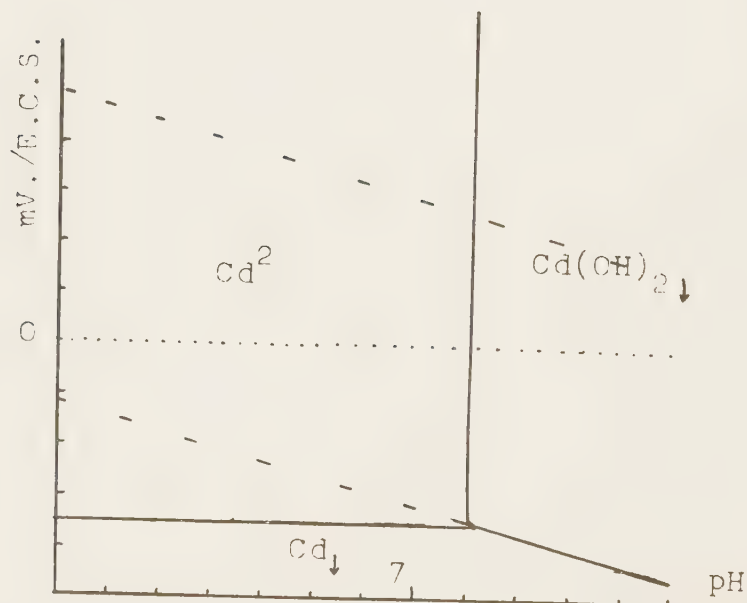


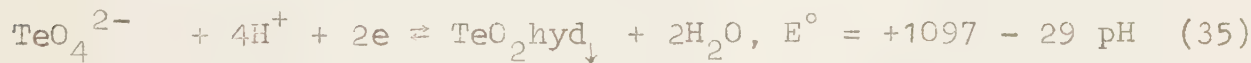
Figure 11 : Diagramme tension-pH des systèmes du cadmium

c) Systèmes du Tellure - figure 10 -

On a considéré les trois états d'oxydation 0, IV et VI. Les formes chimiques associées apparaissent dans le tableau suivant :

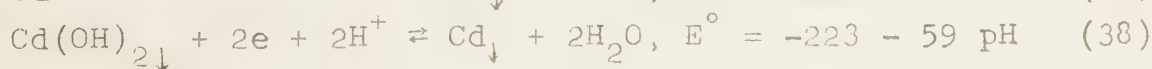
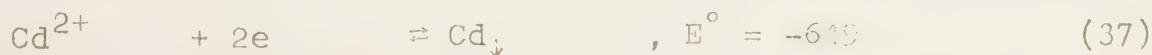
Degré d'oxydation	Forme chimique du composé
0	Te _↓
	HTeO ₂ ⁺
+	TeO ₂ hyd _↓
	TeO ₃ ²⁻
	H ₂ TeO ₄ ⁻
+ 6	TeO ₄ ²⁻

Les réactions électrochimiques accompagnées de leur potentiel normal exprimé en mV/E.C.S. sont données ci-dessous :



d) Systèmes du cadmium - figure 11 -

Outre le métal, le cadmium existe au degré d'oxydation +2; soit sous la forme Cd²⁺, soit sous la forme de son hydroxyde Cd(OH)₂↓. Les réactions électrochimiques accompagnées de leur potentiel normal exprimé en mV/E.C.S. sont données ci-dessous :



....

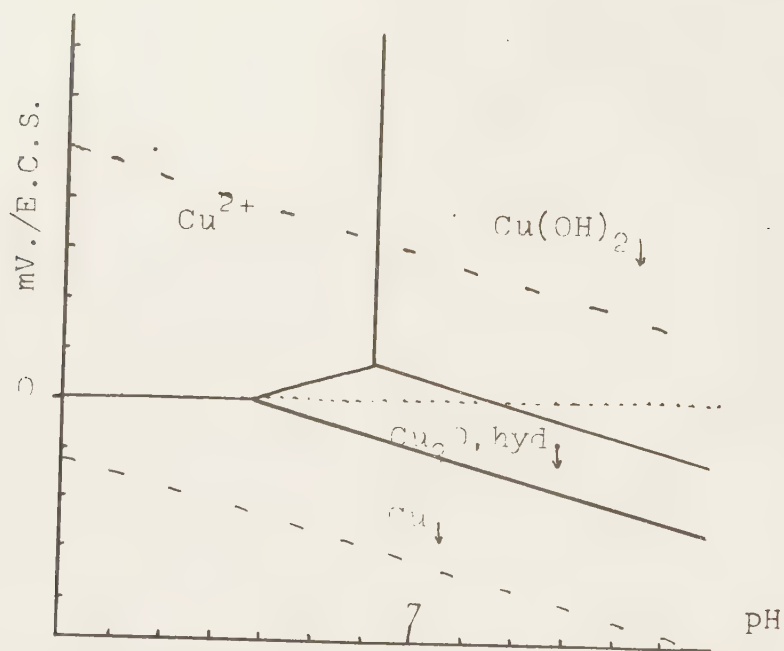


Figure 12 : Diagramme tension-pH des systèmes du cuivre

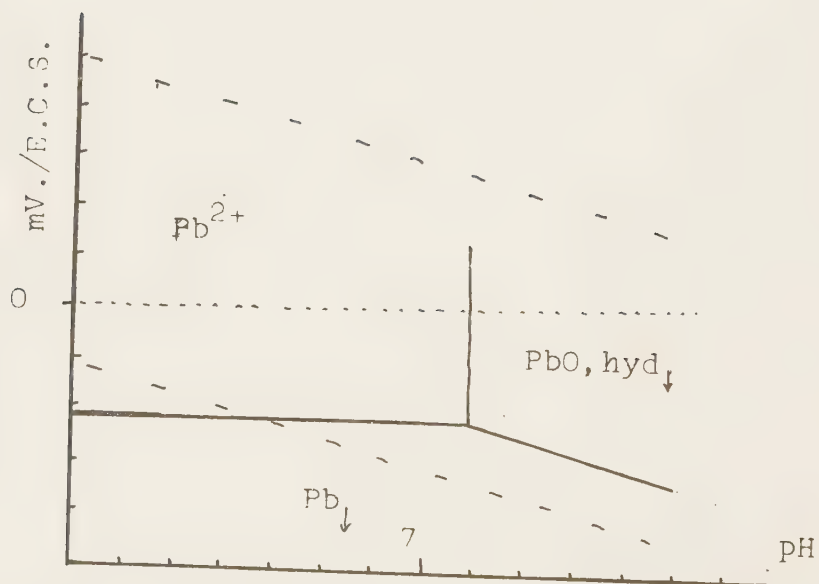


Figure 13 : Diagramme tension-pH des systèmes du plomb

4 - Diagrammes tension-pH des systèmes anodiques.

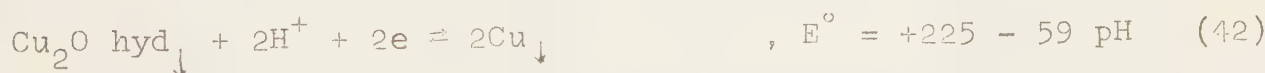
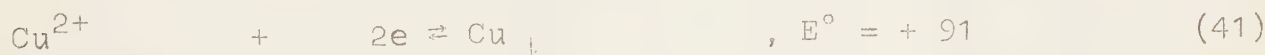
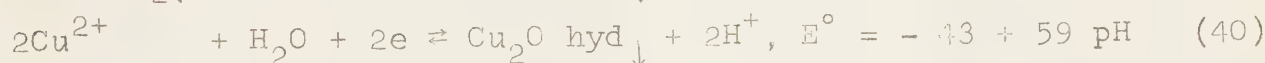
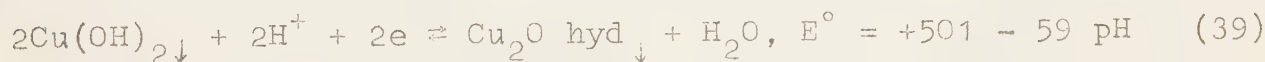
A partir des mêmes sources (⁴), et dans les conditions précédentes, nous avons établi les diagrammes tension-pH des systèmes anodiques simples.

a) Systèmes du cuivre - figure 12 -

Dans lesquels on a tenu compte des trois degrés d'oxydation de l'élément comme on peut le constater dans le tableau ci-dessous :

Degré d'oxydation	Forme chimique du composé
0	Cu ↓
+1	Cu ₂ O, hyd ↓
+2	Cu ²⁺
	Cu(OH) ₂ ↓

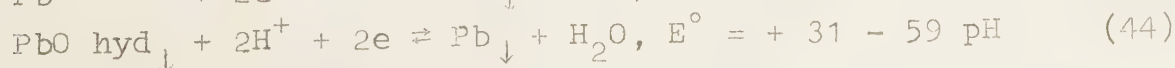
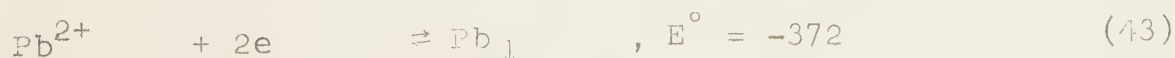
avec, comme équations électrochimiques associées et potentiel normal d'électrode :



b) Systèmes du plomb - figure 13 -

Degré d'oxydation	Forme chimique du composé
0	Pb ↓
	Pb ²⁺
+ 2	PbO hyd ↓

équations électrochimiques associées et potentiel normal :



....

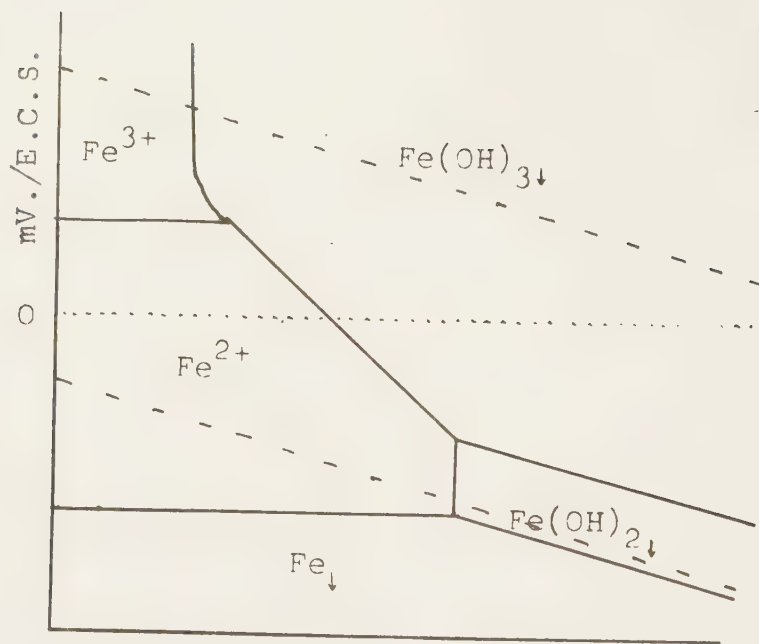


Figure 14 : Diagramme de stabilité des systèmes du fer

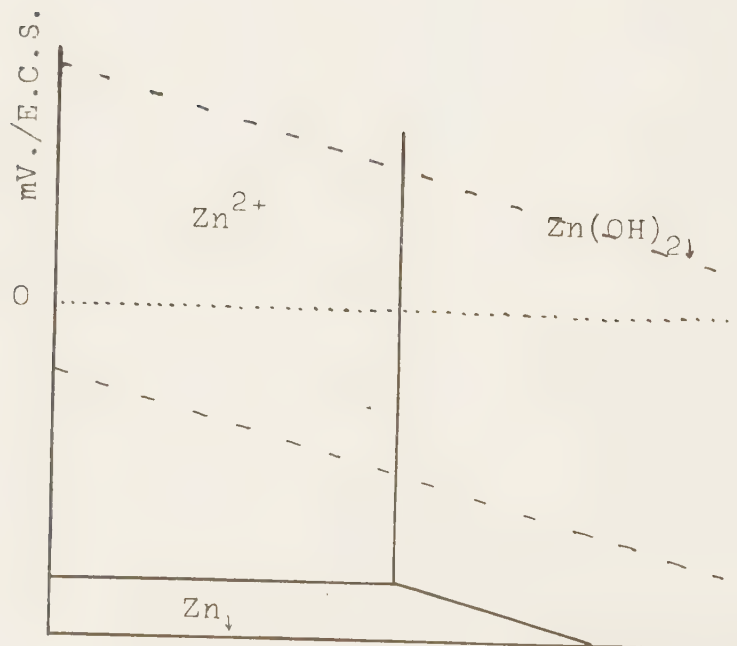
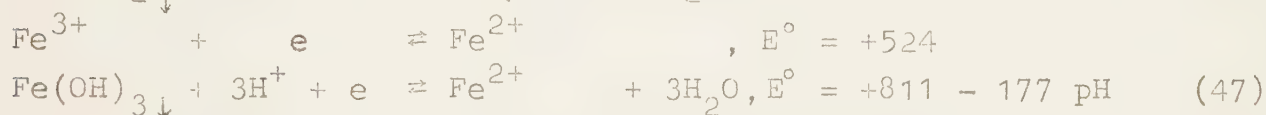
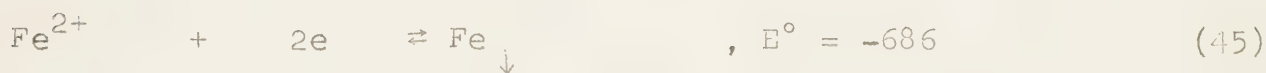


Figure 15 : Diagramme de stabilité des systèmes du zinc

c) Systèmes du fer - Figure 14 -

Degré d'oxydation	Forme chimique du composé
0	Fe _↓
+ 2	Fe ²⁺
	Fe(OH) _{2↓}
+ 3	Fe(OH) _{3↓}
	Fe ³⁺

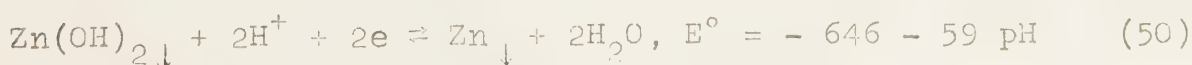
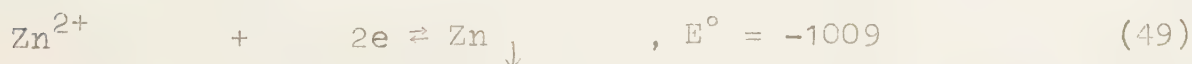
équations électrochimiques et potentiel normal exprimé en mV/E.C.S.

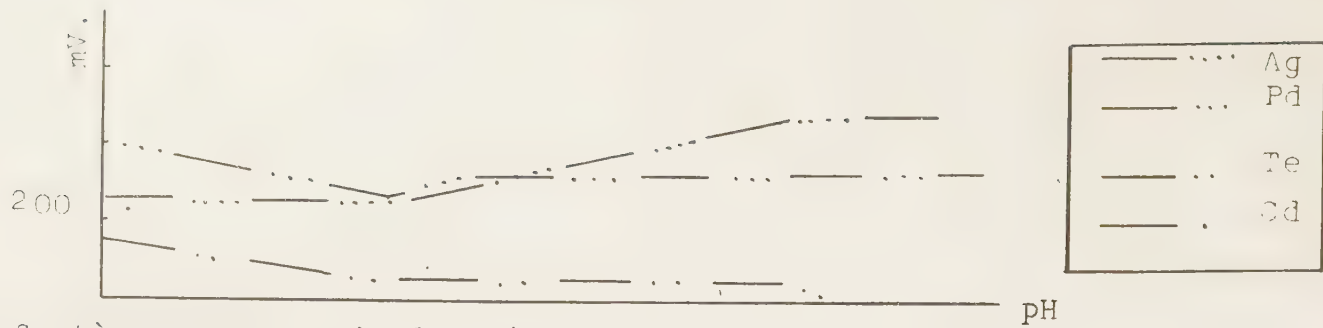


d) Systèmes du zinc - figure 15 -

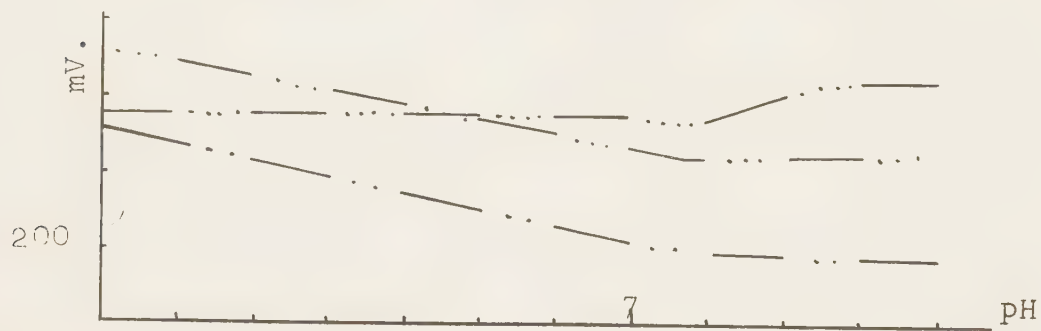
Ils sont particulièrement simples à étudier puisque le zinc fait partie du même groupe (II-B) que le cadmium et, comme lui, existe sous la forme cationique simple Zn^{2+} ou hydroxylée $\text{Zn(OH)}_{2\downarrow}$.

Les réactions électrochimiques accompagnées de leur potentiel normal exprimé en mV/E.C.S. sont données ci-dessous :

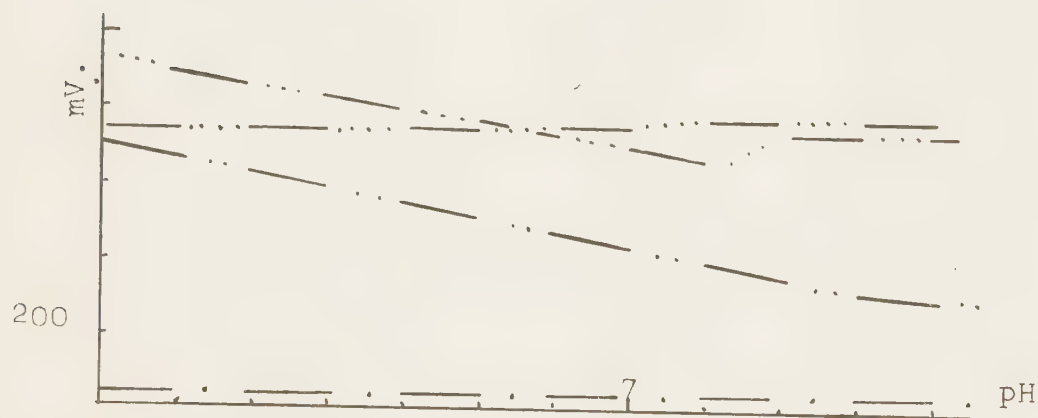




Systèmes avec anode de cuivre



Systèmes avec anode de plomb



Systèmes avec anode de fer



Systèmes avec anode de zinc

Figure 16 : Diagrammes théoriques f.e.m.-pH de chacune des combinaisons possibles

5 - Conditions théoriques de séparation, exemple de schéma.

A la lumière des données précédentes, on peut envisager d'hypothétiques séparations à partir de toutes les combinaisons qu'il est possible de réaliser sur les diagrammes précédents. Une seule condition reste imposée pour que le déplacement reste thermodynamiquement réalisable : se trouver à la fois dans une zone de stabilité du métal (zone d'immunité pour la cathode) et dans une zone de corrosion ou d'existence d'hydroxyde soluble pour ne pas entraîner la passivation de l'anode.

On peut alors dresser - figure 16 - le diagramme f.e.m. de la pile-pH pour chacun des différents couples.

On peut également dresser le tableau suivant, dans lequel on n'admet réalisable un dépôt par électrolyse interne à compartiments séparés, qu'à condition que la f.e.m. théorique de la pile étudiée atteigne et dépasse 200 mV (nous avons choisi arbitrairement cette valeur qui doit permettre des dépôts rapides malgré les inévitables surtensions parasites).

Nature de l'anode	pH de la solution	Métal déposé
Cu	> 0	Ag, Pd
Pb	< 7	Ag, Pd, Te
Fe	< 14	Ag, Pd, Te
Zn	> 7	Ag, Pd, Te, Cd

Tableau de séparation théorique en fonction de la nature de l'anode employée et du pH de la solution, en ne considérant déposables les métaux pour lesquels la f.e.m. de la pile étudiée atteint et dépasse 200 mV.

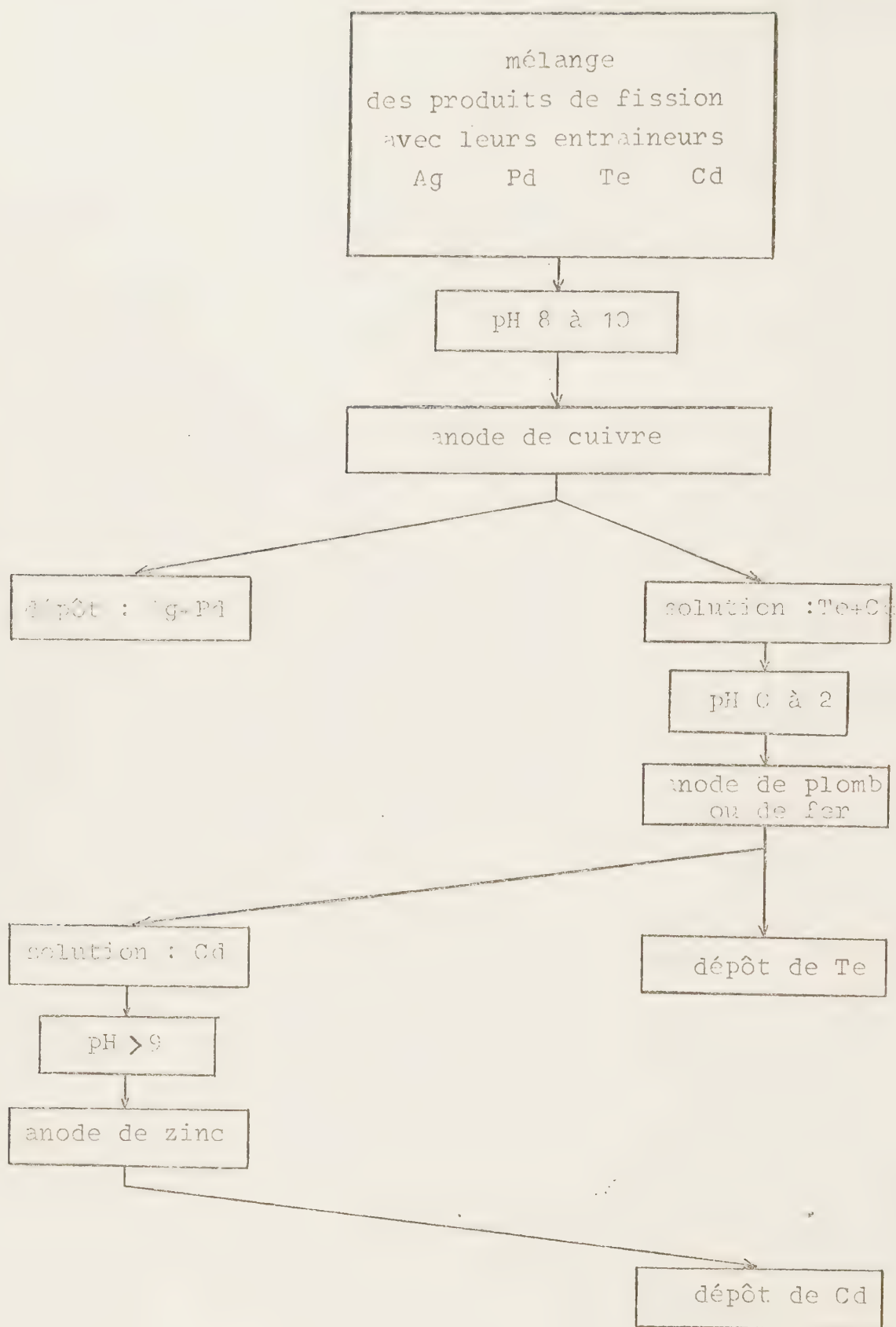


Figure 17 : Schéma de séparation théorique à partir d'un mélange de sels simples.

On peut enfin, à partir de ces données thermodynamiques, établir un schéma de séparation tel que nous l'avons réalisé à la figure 17.

Pour séduisant qu'il apparaisse dans son principe, ce schéma présente un certain nombre d'inconvénients majeurs lors de son application pratique :

- en milieu trop acide, les anodes se corrodent au détriment du rendement énergétique,
- en milieu trop basique, la membrane cellulosique "gonfle" et n'est plus apte à remplir sa fonction de séparateur,
- en milieu neutre, la plupart des hydroxydes du catholyte précipitent et provoquent une contamination abondante par adsorption de certains produits de fission; ils colmatent également les pores du séparateur. La résistance interne de la pile augmente alors brutalement et provoque l'arrêt de la réaction.

Nous avons donc été rapidement amenés à abandonner la notion de "bain simple" au profit de celle de "bain complexe".

C'est le cas de la "saumure NaCl" qui, au surplus, présente l'avantage de complexer l'ensemble des espèces à étudier. Il faudra s'attendre, dans ces conditions, à conserver, relativement, une répartition voisine de ceux que nous venons de voir pour les nouveaux potentiels d'équilibres théoriques.

II - CONSIDERATIONS CINÉTIQUES THÉORIQUES.

Les paramètres thermodynamiques doivent être associés aux paramètres cinétiques afin de prévoir avec suffisamment d'exactitude le comportement probable d'un système en cours d'évolution.

Les équations (11) et (12) précédentes, nous indiquent qu'en dehors de son état d'équilibre, le système considéré évolue selon une réaction du premier ordre dans le temps.

On définira chaque réaction élémentaire à l'aide de sa vitesse.

1 - L'application à l'électrode C donne ainsi :

$$V_{ox} = k_{ox}(C) , \quad (52)$$

$$V_{red} = k_{red}(C^{C+}), \quad (53)$$

lorsque k_{ox} et k_{red} sont les constantes de vitesse élémentaire d'oxydation et de réduction et les termes entre parenthèses : les concentrations respectives au voisinage immédiat de l'électrode.

Si V_g désigne la vitesse globale du processus lorsque le système se trouve dans un état énergétique différent de celui de son état d'équilibre, on peut poser :

$$V_g = V_{ox} - V_{red} \quad (54)$$

et en fonction de la valeur algébrique de cette expression, on peut en déduire le comportement de l'électrode ainsi qu'on le constatera dans le tableau suivant, inspiré de (5).

Valeur algébrique de $V_g = V_{ox} - V_{red}$	Surtension η	Comportement de l'électrode
>0	>0	anode
$=0$	$=0$	équilibre
<0	<0	cathode

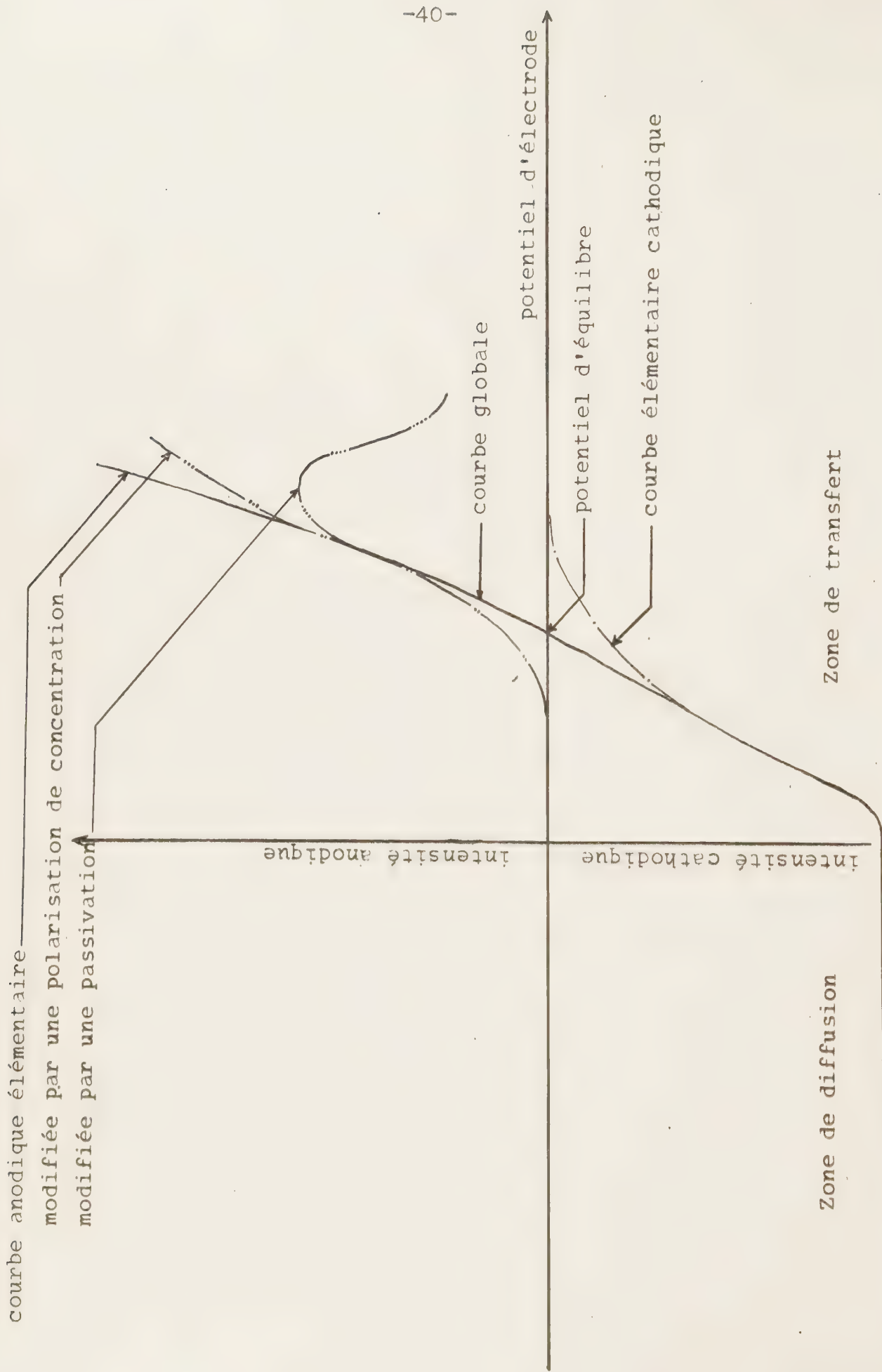


Figure 18 : Courbe de polarisation théorique d'un système réversible

a) L'allure des courbes élémentaires de vitesse, et par conséquent celle des densités de courant en fonction du potentiel d'électrode est donnée par la figure 13.

L'équation reliant l'intensité de courant $\underline{I}$ à la surtension $\underline{\eta}$ d'une électrode de surface unitaire en fonction des concentrations des espèces électroactives dans la zone réactionnelle est :

$$I = cFk_S (C)^{1-\alpha} (C^{C+})^{\alpha} \left[\exp\left(-\frac{\alpha cF\eta}{RT}\right) - \exp\left(-\frac{(1-\alpha)cF\eta}{RT}\right) \right] \quad (55)$$

Dans cette expression, la constante k_S est la constante de vitesse standard. Elle est liée à l'enthalpie libre standard $\underline{\Delta G^\circ}$ de la réaction par la loi de GIBBS :

$$\frac{d(\log_e k_S)}{dT} = - \frac{\Delta G^\circ}{RT^2} \quad (56)$$

et donc, en vertu de (16), au potentiel normal du couple par :

$$k_S = \exp\left(\frac{cF\bar{E}^\circ}{RT}\right) \quad (57)$$

si α représente le coefficient de transfert de la réaction.

b) Lorsque la surtension cathodique devient trop importante, on quitte la zone de transfert pour pénétrer dans celle de diffusion. Les espèces électroréductibles y sont alors consommées par réduction cathodique au fur et à mesure de leur arrivée, engendrant de la sorte un gradient de diffusion dans le proche catholyte. Grâce aux hypothèses de NERNST, on peut atteindre approximativement le flux de diffusion plane $\underline{J_D}$ par :

$$J_D = k \frac{(C_E^{C+}) - (C_O^{C+})}{\delta} \quad (58)$$

lorsque (C_E^{C+}) et (C_S^{C+}) sont les concentrations respectives de l'espèce réductible au niveau de la cathode et au sein de la solution, δ étant l'épaisseur de la couche de diffusion supposée linéaire par NERNST et k une constante indépendante du régime hydrodynamique et proportionnelle au coefficient de diffusion de l'espèce pour une température et une viscosité données.

Le flux de matière J_M , qui représente le nombre de mols ayant évolué au travers d'une section unitaire pendant l'unité de temps, est lié à la densité de courant d'électrolyse J par :

$$J = \frac{I}{S} = cFJ_M \quad (59)$$

Lorsque la cinétique de transport est plus lente que celle de transfert et que la migration est assurée par une espèce qui ne soit pas électroréductible au potentiel appliqué à l'électrode, on arrive à :

$$J_D = J_M \quad (60)$$

D'autre part, si l'espèce considérée est consommée au fur et à mesure de son arrivée à la cathode,

$$(C_E^{C+}) \rightarrow 0 \quad (61)$$

La combinaison de ces différentes expressions nous conduit immédiatement à constater qu'en régime de diffusion, l'intensité du courant d'électrolyse est indépendante de la surtension de l'électrode puisqu'on aboutit à :

$$I = k \frac{(C_S^{C+})}{\delta} ScF \quad (62)$$

L'agitation éventuelle de la solution n'aura d'incidence que sur la seule valeur de δ ; elle la diminuera, toutes choses égales par ailleurs.

- 5 -

c) Equation courant-temps en régime de diffusion cathodique.

Les faibles quantités de matière qui sont mises en jeu dans nos expériences, nous conduisent à tenir compte de la diminution de l'intensité du courant d'électrolyse dans le temps (⁶).

La quantité d'électricité mise en jeu au cours de l'évolution du système pendant le temps dt est :

$$dq = i \cdot dt \quad (63)$$

en vertu de la loi de Faraday, elle correspond au dépôt d'une masse dm telle que :

$$dq = \frac{C\bar{F}}{C} dm \quad (64)$$

si C est la masse atomique du métal déposé.

Elle correspond également à l'appauvrissement de dn mûles de l'espèce dans le catholyte, avec :

$$dn = \frac{1}{\tau} dm \quad (65)$$

donc une diminution $-d(C^{C+})$ de la concentration puisque :

$$d(C^{C+}) = \frac{1}{V} dn \quad (66)$$

si V est le volume du catholyte.

La combinaison de ces différentes relations conduit à :

$$i \cdot dt = -C\bar{F}V \cdot d(C^{C+}) \quad (67)$$

qui, identifiée à (62), fournit directement les relations différentielles concentration-temps ou courant-temps cherchées :

$$\frac{di}{i} = \frac{d(C^{C+})}{(C^{C+})} = - \frac{kS}{\delta V} \cdot dt \quad (68)$$

Après intégration, on aboutit à l'équation :

$$I = I^{\circ} \exp\left(-\frac{kS}{\delta V}\right)t \quad (69)$$

dans laquelle il y a lieu de considérer trois sortes de paramètres :

- le courant de diffusion initial I° qui dépend, comme nous l'avons vu, de la concentration de l'espèce réductible ainsi que du nombre d'électrons échangés,

- le volume V de catholyte qui entre au dénominateur dans l'expression de la fraction du terme exponentiel de la constante de vitesse,

- les grandeurs k , S et δ qui entrent à la fois dans l'expression précédente et dans celle de I° .

2 - Le comportement cinétique de l'anode,

en régime de transfert pur, reste en tout point comparable à celui de la cathode et l'expression de l'intensité du courant en fonction de la surtension anodique est analogue à (55) :

$$I = aFk'_S(A)^{\beta'}(A^{a+})^{1-\beta'} \left[\exp\left(-\frac{(1-\beta')aF\eta'}{RT}\right) - \exp\left(\frac{\beta'aF\eta'}{RT}\right) \right] \quad (70)$$

dans cette équation, β' représente le coefficient de transfert anodique.

On rencontrera également un régime de diffusion aux fortes densités de courant et éventuellement un phénomène nouveau, celui de la "passivation anodique", qui marque l'existence d'une polarisation ohmique qui se manifeste dans certaines conditions, lorsque l'électrode se recouvre d'une couche d'oxyde protecteur, isolant la solution de l'interface active

- figure 18 -

G - ETUDE EXPERIMENTALE.

I - EVOLUTION DES POTENTIELS DANS LA SAUMURE.

Les calculs précédents nous ont guidé dans le choix d'une anode associée. Les inconvénients expérimentaux que l'on rencontre en opérant à partir d'un bain "simple" nous ont conduits à nous orienter vers l'étude d'un bain "complexe" : la saumure NaCl. Justifions ce choix par le calcul approximatif du potentiel d'électrode théorique de chaque couple à partir des données tirées de (7) et (8) et appliquées aux conditions suivantes :

- concentration de la saumure : 300 gl^{-1} en NaCl soit une concentration de 5,1M, avec $(\text{Cl}^-) = 10^{0,7}$,
- concentration moyenne des entraineurs : calculée à chaque exemple,
- concentration des cations d'ionisation dans l'anolyte : 10^{-3} M ,
- assimilation des activités aux concentrations malgré la force ionique particulièrement élevée du milieu, dans le seul but d'évaluer le déplacement relatif des potentiels d'électrode dans le bain complexe.

1 - Systèmes cathodiques.

a) Argent.

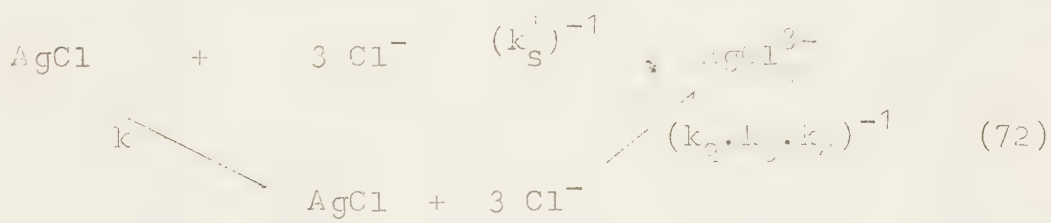
Hormis la forme précipitée blanche du chlorure d'argent, les combinaisons chlorurées sont nombreuses. Nous les présentons dans le tableau suivant accompagnées de leur constante de stabilité.

Equilibres chimiques	Constante de stabilité
$\text{AgCl}_4^{3-} \rightleftharpoons \text{AgCl}_3^{2-} + \text{Cl}^-$	$k_4 = 10^{-0,30}$
$\text{AgCl}_3^{2-} \rightleftharpoons \text{AgCl}_2^- + \text{Cl}^-$	$k_3 = 10^{0,0}$
$\text{AgCl}_2^- \rightleftharpoons \text{AgCl} + \text{Cl}^-$	$k_2 = 10^{-2}$
$\text{AgCl} \rightleftharpoons \text{Ag}^+ + \text{Cl}^-$	$k_1 = 10^{-3}$
$\text{AgCl} \rightleftharpoons \text{AgCl}$	$k = 10^{-1,75}$
$\text{AgCl} \rightleftharpoons \text{Ag}^+ + \text{Cl}^-$	$k_s = 10^{-9,75}$

Pour que le chlorure d'argent précipite à partir de son complexe anionique AgCl_4^{3-} , il faut réaliser l'équilibre :



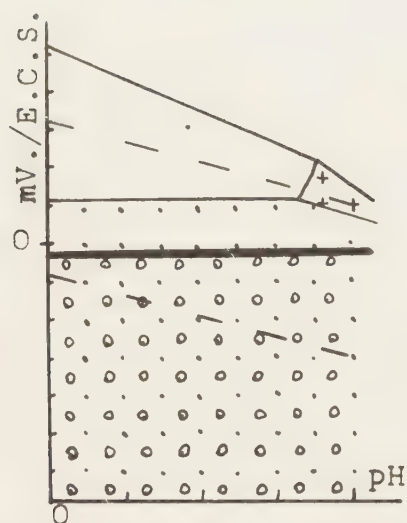
On peut atteindre la valeur du produit de solubilité k'_s par la thermodynamique, de la manière suivante :



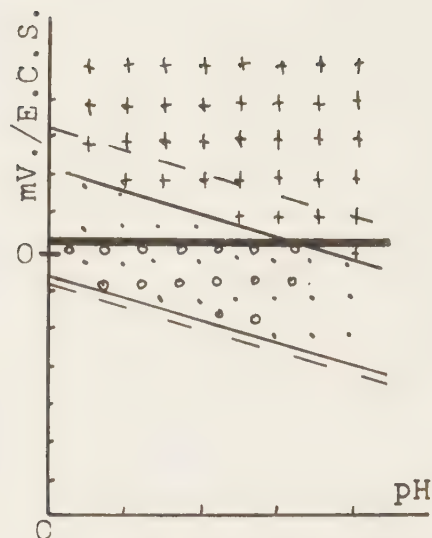
On aboutit alors à : $\underline{k'_s} = 4 \cdot 10^{-5}$

La concentration du complexe est celle de l'argent que l'on a introduit, c'est-à-dire approximativement $4,5 \cdot 10^{-4} \text{M}$, et la concentration en ion-gramme Cl^- doit être dans ces conditions telle que :

$$\frac{(\text{AgCl}_4^{3-})}{(\text{Cl}^-)^2} = 4 \cdot 10^{-5}, \quad \text{soit } (\text{Cl}^-) = 2,2 \text{ M} \quad (73)$$



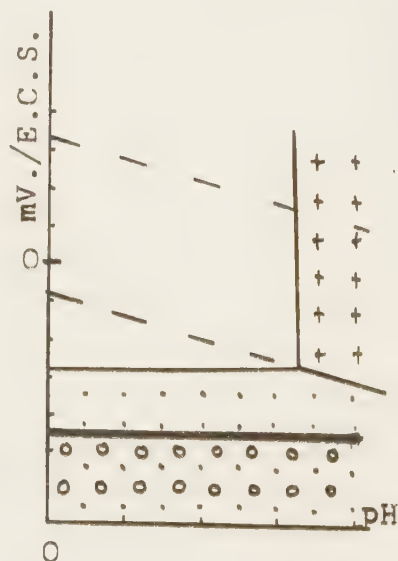
cas de l'argent



cas du palladium

-  zone de corrosion de l'espèce dans un milieu non complexant
-  zone de passivation
-  zone d'immunité dans un milieu non complexant
-  id°, dans la saumure
-  potentiel d'équilibre du système dans la saumure NaCl.

200 mV
3 unités



cas du cadmium

Figure 19 : Diagrammes théoriques comparés des systèmes cathodiques en l'absence de matières complexantes et dans la saumure.

Conc. de la solution en argent total	Pot. de l'électrode
$1,2 \cdot 10^{-3} \text{ M}$	$-80,7 \pm 0,5 \text{ mV}$
$1,2 \cdot 10^{-4} \text{ M}$	$-120,8$
$1,2 \cdot 10^{-5} \text{ M}$	$-161,7$
$1,2 \cdot 10^{-6} \text{ M}$	$-202,6$

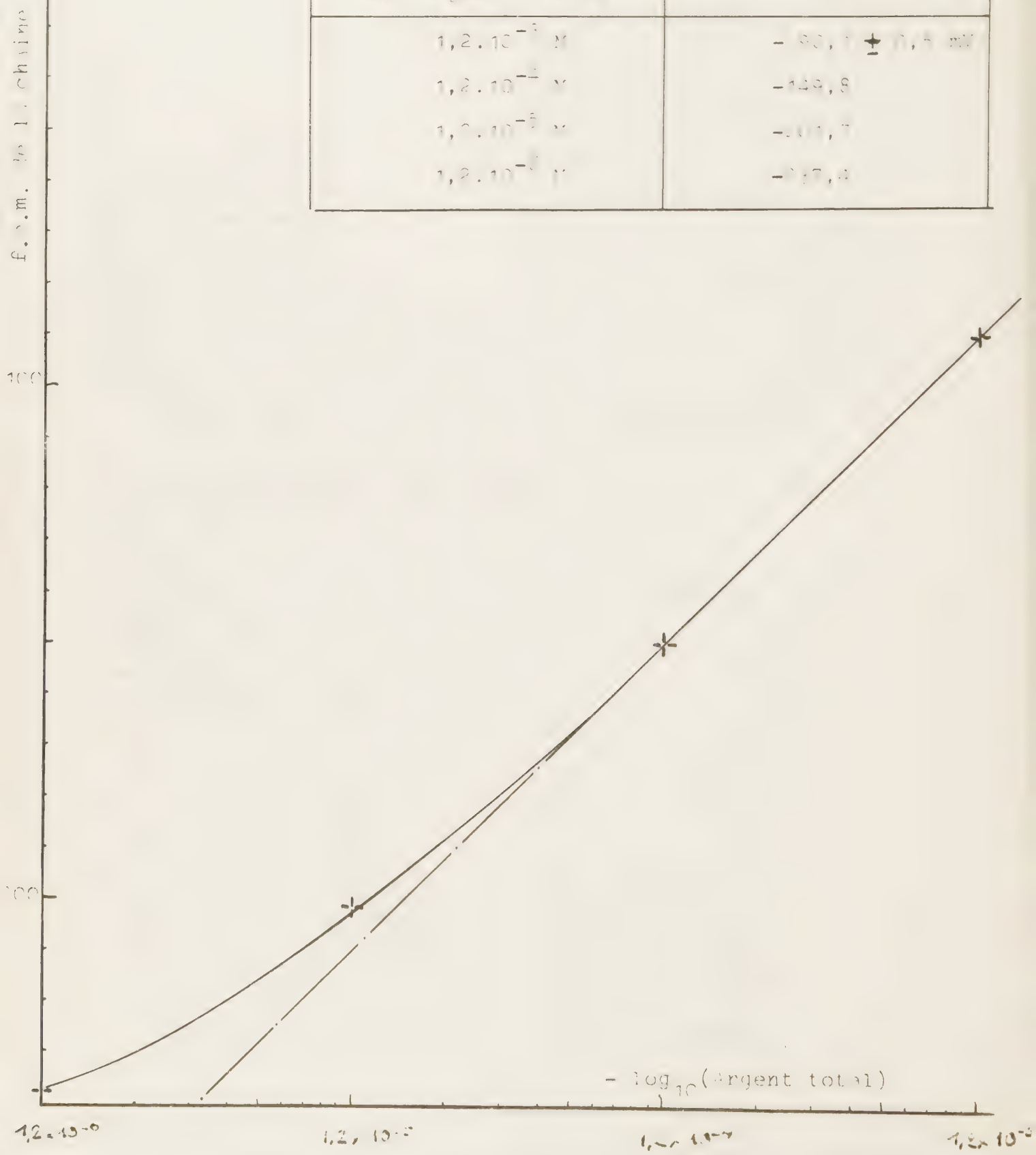


Figure 22 : Etude de la réversibilité du couple $\text{AgCl}_4^{3-}/\text{Ag}$ dans la saumure NaCl.

On voit ainsi que, puisque le chlorure d'argent est "soluble" dans la saumure dans nos conditions expérimentales, sa forme chimique est celle du complexe AgCl_3^- .

La constante d'équilibre $\text{Ag}^+/\text{AgCl}_3^-$ est $10^{5,3}$ et l'on peut calculer la concentration en ion Ag^+ dans la saumure, avec :

$$(\text{AgCl}_3^-) = 4,5 \cdot 10^{-3} \quad \text{et} \quad (\text{Cl}^-) = 10^{0,7} \quad (74)$$

$$\text{soit} \quad (\text{Ag}^+) = 10^{-10,5} \text{ M}$$

A partir de (22) et (74), on voit que le nouveau potentiel d'électrode se situe aux alentours de -65 mV/E.C.S. et qu'il demeure -figure 19- indépendant du pH dans la zone allant de 0 à 12 unités.

Vérification expérimentale.

Nous avons voulu nous assurer préalablement que le système $\text{AgCl}_3^-/\text{Ag}$ présente les mêmes critères de réversibilité que le système Ag^+/Ag et pour cela, nous avons confectionné une solution "mère" $1,2 \cdot 10^{-3} \text{ M}$ en argent dans la saumure (à raison de 2 ml de solution 10^{-1} M amenés à 125 ml par la solution de chlorure de sodium à 300 g.l^{-1}), que nous avons diluée plusieurs fois de suite au dixième, dans les mêmes conditions.

Ces solutions étaient alors désaérées et maintenues à 25°C en récipient thermostaté avant de mesurer la f.e.m. de la chaîne :



Les mesures consignées dans le tableau ci-contre n'ont été réalisées qu'après deux à trois minutes d'équilibre et ne sont pas corrigées de leur potentiel de jonction.

L'allure de la courbe de la figure 20 montre que le système étudié présente les critères de réversibilité souhaités lorsque la concentration en argent introduit reste supérieure à $1,2 \cdot 10^{-4} \text{ M}$.

On s'est enfin assuré -tableau suivant- que la chaîne étudiée, dans une solution de saumure 10^{-3} M en argent total, présentait une f.e.m. dont la valeur restait indépendante de celle du pH de la solution.

pH de la saumure 10^{-3} M en argent total	f.e.m. de la chaîne
0,0 ajusté au HCl _{conc}	- 94,9 mV
6,5 ajusté à la soude	- 92
8,1 tampon bicarbonique	- 92,3
11,0 ajusté à la soude	- 87,6

b) Palladium.

En milieu chloruré, il donne lieu à de nombreux complexes comme on peut le constater dans le tableau ci-dessous :

équilibre chimique	Constante de stabilité:
$\text{PdCl}_6^{4-} \rightleftharpoons \text{PdCl}_5^{3-} + \text{Cl}^-$	$k_6 = 10^{2,1}$
$\text{PdCl}_5^{3-} \rightleftharpoons \text{PdCl}_4^{2-} + \text{Cl}^-$	$k_5 = 10^{2,1}$
$\text{PdCl}_4^{2-} \rightleftharpoons \text{PdCl}_3^- + \text{Cl}^-$	$k_4 = 10^{-2,6}$
$\text{PdCl}_3^- \rightleftharpoons \text{PdCl}_2 + \text{Cl}^-$	$k_3 = 10^{-2,7}$
$\text{PdCl}_2 \rightleftharpoons \text{PdCl}^+ + \text{Cl}^-$	$k_2 = 10^{-4,6}$
$\text{PdCl}^+ \rightleftharpoons \text{Pd}^{2+} + \text{Cl}^-$	$k_1 = 10^{-6,1}$

On peut étudier l'état de répartition des espèces pour une concentration totale C_{Pd} en palladium en écrivant l'équation de conservation de la masse rapportée à Pd^{2+} et aboutir à :

$$C_{Pd} = (Pd^{2+}) \left[1 + \frac{(Cl^-)}{K_1} + \frac{(Cl^-)^2}{K_1 \cdot K_2} + \dots + \frac{(Cl^-)^6}{K_1 \dots K_6} \right] \quad (75)$$

Le pourcentage relatif d'une des espèces est obtenu en calculant la valeur du rapport entre la fraction correspondante de la quantité entre crochets et cette quantité elle-même. C'est ce que nous avons fait dans le tableau ci-dessous :

Pd^{2+}	$PdCl^+$	$PdCl_2$	$PdCl_3^-$	$PdCl_4^{2-}$	$PdCl_5^{3-}$	$PdCl_6^{4-}$
			0,05%	96,1%	3,7%	0,15%

Tableau de répartition relative des différents complexes chlorurés du palladium dans la saumure NaCl et dans les conditions expérimentales.

Nous admettrons par la suite que $PdCl_4^{2-}$ n'est que la seule espèce à prendre en considération et calculons la concentration en Pd^{2+} libre :

$$(Pd^{2+}) = \frac{(PdCl_4^{2-})}{(Cl^-)^4} \cdot 10^{-15,7} = 10^{-21,8} \quad (76)$$

et à partir de (27') le nouveau potentiel théorique d'électrode :

$$E_{Pd} = + 7,0 + 29 \log_{10}(10^{-21,8}) = +108 \text{ mV/E.C.S.} \quad (77)$$

dont la valeur nous montre -figure 19- qu'il doit demeurer indépendant du pH de la solution à condition de se situer au-dessous de pH 6.

La vérification expérimentale n'a pas pu être réalisée puisque, ainsi que nous le verrons ultérieurement, le système considéré n'est pas réversible. On a pu noter un changement de coloration par passage de l'orangé au jaune entre pH 8,5 et 9, sans observer de précipitation d'hydroxyde au-dessus de cette valeur.

c) Tellure.

Nous n'avons pas pu trouver de valeurs chiffrées quant à la stabilité des complexes chlorurés notés par CHARLOT (7) qui indique toutefois l'existence de TeCl_6^{2-} en milieu HCl 3M.

d) Cadmium.

En présence de chlorure, il donne lieu à la formation d'un certain nombre de complexes peu stables -tableau ci-dessous-

Equilibres chimiques	Constantes de stabilité:
$\text{CdCl}_3^- \rightleftharpoons \text{CdCl}_2 + \text{Cl}^-$	$k_3 = 10^{0,6}$
$\text{CdCl}_2 \rightleftharpoons \text{CdCl}^+ + \text{Cl}^-$	$k_2 = 10^{-0,7}$
$\text{CdCl}^+ \rightleftharpoons \text{Cd}^{2+} + \text{Cl}^-$	$k_1 = 10^{-2}$

Et la répartition relative des espèces à la concentration totale voisine de $5 \cdot 10^{-4} \text{M}$ est la suivante :

Cd^{2+}	CdCl^+	CdCl_2	CdCl_3^-
	1%	9,5%	19,5%

Et on admettra que CdCl_2 et CdCl_3^- sont les seules espèces présentes dans la saumure.

....

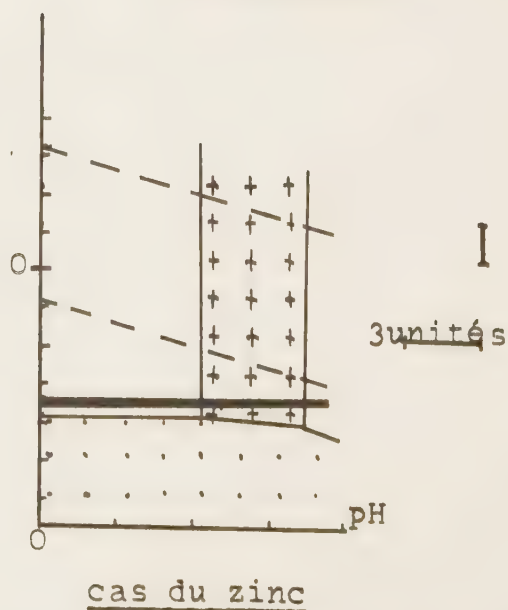
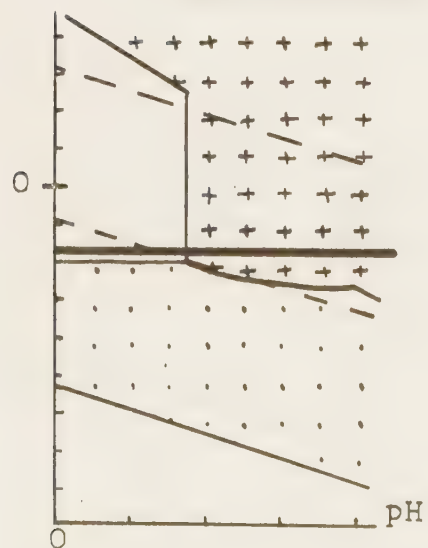
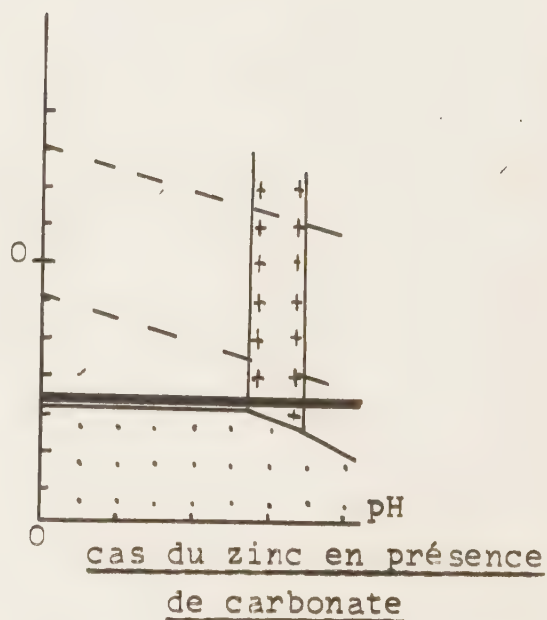
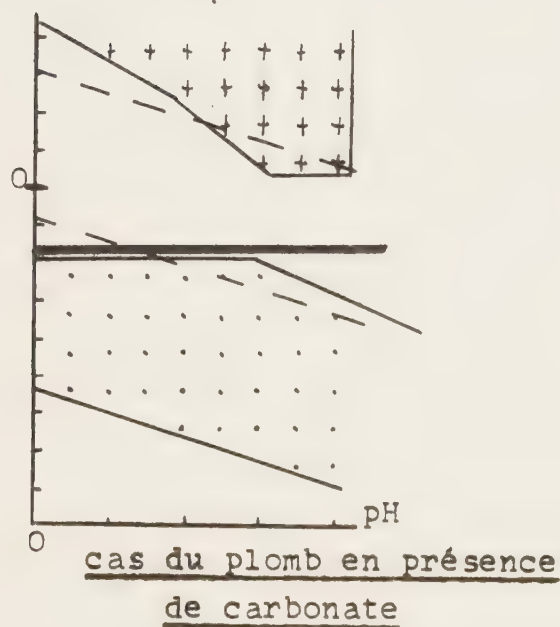
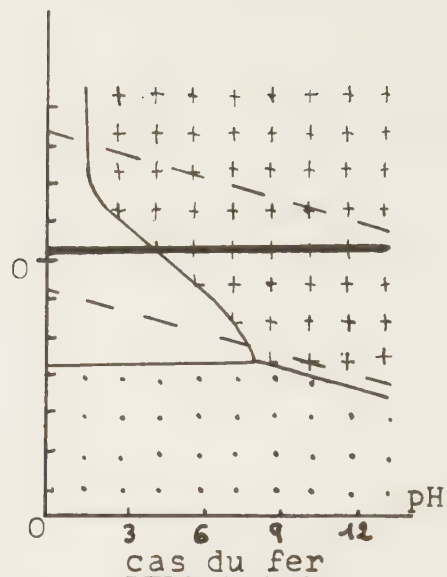
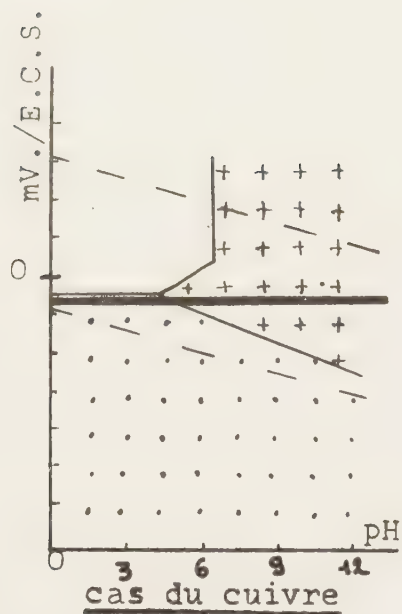


Figure 21 : Diagrammes théoriques comparés des systèmes anodiques en l'absence de matières complexantes et dans la saumure additionnée de carbonate. Voir légende page 46'

Il est donc possible d'évaluer la quantité d'ion Cd^{2+} libre en solution et par conséquent de calculer le potentiel d'équilibre théorique en combinant (37) et (78)

$$(\text{Cd}^{2+}) = 10^{-2,7} \frac{(\text{CdCl}_2)}{(\text{Cl}^-)^2} = 10^{-7,4} \quad (78)$$

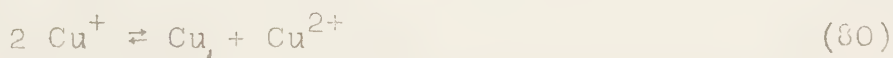
$$E_{\text{Cd}} = -649 + 29 \log_{10}(10^{-7,4}) = -864 \text{ mV/E.C.S.} \quad (79)$$

Valeur qui demeure indépendante du pH dans la totalité de la zone exploitée -figure 19-.

2 - Systèmes anodiques -figure 21-

a) Cuivre.

En solution chlorurée, l'ion Cu^{2+} ne donne que des complexes peu stables avec l'ion Cl^- . En raison de l'importance de la dismutation :



nous ne considérerons pas les systèmes de l'ion cuivreux.

Les différents complexes possibles sont les suivants :

Equilibres chimiques	Constante de stabilité
$\text{CuCl}_4^{2-} \rightleftharpoons \text{CuCl}_3^- + \text{Cl}^-$	$k_4 = 10^{2,2}$
$\text{CuCl}_3^- \rightleftharpoons \text{CuCl}_2 + \text{Cl}^-$	$k_3 = 10^{1,5}$
$\text{CuCl}_2 \rightleftharpoons \text{CuCl}^+ + \text{Cl}^-$	$k_2 = 10^{0,7}$
$\text{CuCl}^+ \rightleftharpoons \text{Cu}^{2+} + \text{Cl}^-$	$k_1 = 10^{-0,1}$

Tandis que leur répartition relative dans une saumure contenant initialement $5 \cdot 10^{-4}$ Môle de cuivre est :

Cu^{2+}	CuCl^+	CuCl_2	CuCl_3^-	CuCl_4^{2-}
0,6%	44%	44%	0,6%	

Le potentiel d'électrode théorique se déduit indifféremment de l'une ou l'autre des deux espèces CuCl^+ ou CuCl_2 à 44% de la concentration initiale du cuivre :

On arrive par exemple à :

$$(\text{Cu}^{2+}) = 10^{-0,1} \frac{(\text{CuCl}^+)}{(\text{Cl}^-)} = 10^{-1,1} \quad (81)$$

donc à :

$$E_{\text{Cu}} = + 90 + 29 \log_{10}(10^{-1,1}) = -31 \text{ mV/E.C.S.} \quad (82)$$

b) Fer.

Le fer ferreux ne donne pas de complexes stables avec l'ion Cl^- , contrairement au fer ferrique, seule espèce étudiée dans le tableau suivant .

Equilibres chimiques	Constante de stabilité
$\text{FeCl}_4^- \rightleftharpoons \text{FeCl}_3 + \text{Cl}^-$	$k_4 = 10^{1,9}$
$\text{FeCl}_3 \rightleftharpoons \text{FeCl}_2^+ + \text{Cl}^-$	$k_3 = 10^{1,4}$
$\text{FeCl}_2^+ \rightleftharpoons \text{FeCl}^{2+} + \text{Cl}^-$	$k_2 = 10^{-0,6}$
$\text{FeCl}^{2+} \rightleftharpoons \text{Fe}^{3+} + \text{Cl}^-$	$k_1 = 10^{-1,5}$

Les espèces se répartissent dans la saumure de la manière suivante :

Fe^{3+}	FeCl^{2+}	FeCl_2^+	FeCl_3	FeCl^-
	5%	77%	18%	

et la quantité de fer ferrique libre est évaluée à partir de celle de FeCl_2^+ dont la concentration est prise égale à 77% de celle que nous avons considérée dans le préambule, soit :

$$(\text{Fe}^{3+}) = \frac{10^{-3}}{10^1 \dots 10^{2,1}} \cdot 0,77 = 10^{-6,6} \quad (83)$$

c) Plomb.

D'après les tables, il existerait un composé PbCl_2 dont la constante de stabilité relative à l'équilibre :



serait égale à $10^{-2,4}$. Dans ces conditions, le potentiel d'équilibre théorique serait :

$$E_{\text{Pb}} = - 380 + 29 \log_{10}(10^{-6,8}) = - 584 \text{ mV/E.C.S.}$$

....

d) Zinc.

Les complexes chlorurés du zinc ne sont pas non plus particulièrement stables comme on peut le constater ci-dessous :

Equilibres chimiques	Constante de stabilité
$\text{ZnCl}_4^{2-} \rightleftharpoons \text{ZnCl}_3^- + \text{Cl}^-$	$k_4 = 10^{1,5}$
$\text{ZnCl}_3^- \rightleftharpoons \text{ZnCl}_2 + \text{Cl}^-$	$k_3 = 10^{1,0}$
$\text{ZnCl}_2 \rightleftharpoons \text{ZnCl}^+ + \text{Cl}^-$	$k_2 = 10^{0,5}$
$\text{ZnCl}^+ \rightleftharpoons \text{Zn}^{2+} + \text{Cl}^-$	$k_1 = 10^{0,5}$

et dans une saumure initialement 10^{-3} M en zinc, la répartition des complexes se fait de la manière suivante :

Zn^{2+}	ZnCl^+	ZnCl_2	ZnCl_3^-	ZnCl_4^{2-}
1%	2%	7%	4%	91%

L'équilibre d'oxydoréduction doit être dans ces conditions :



avec un potentiel d'électrode tel que :

$$Z_{\text{Zn}} = - 1019 \text{ mV/E.C.S.}$$

....

e) Diagrammes tension pH des systèmes anodiques dans la saumure, en présence de carbonates.

Dans la saumure NaCl -figure 21- les diagrammes restent identiques à ceux des systèmes simples puisque les complexes qui sont susceptibles de se former ne sont pas particulièrement stables.

On notera toutefois les zones théoriques de passivité qui risquent de compromettre l'emploi anodique du cuivre ou du zinc dans un tel milieu.

D'autre part, dans un but pratique de simplicité vis-à-vis d'opérations ultérieures de purification supplémentaires que nous aurons à réaliser en employant successivement dans un même bain des anodes de nature différente, nous avons cherché à réaliser un milieu propice au complexage des produits d'ionisation par chélatation avec le sel disodique de l'acide éthylène-diamine-tétra-acétique, noté E.D.T.A. ou YH_2Na_2 par la suite.

Cet élément, qui agit surtout par sa base la plus forte, est stable en milieu neutre ou basique sous la forme Y^{4-} , nous avons donc choisi d'opérer aux environs de pH 8,1 dans le tampon bicarbonique, à raison de 50 g.l^{-1} en NaHCO_3 dans la saumure.

Il y a lieu de modifier certains des diagrammes dans de telles conditions (zinc et plomb) pour noter le rétrécissement des zones de passivation à la suite de la formation de carbonates ou de bicarbonates solubles (⁽¹⁾).

....

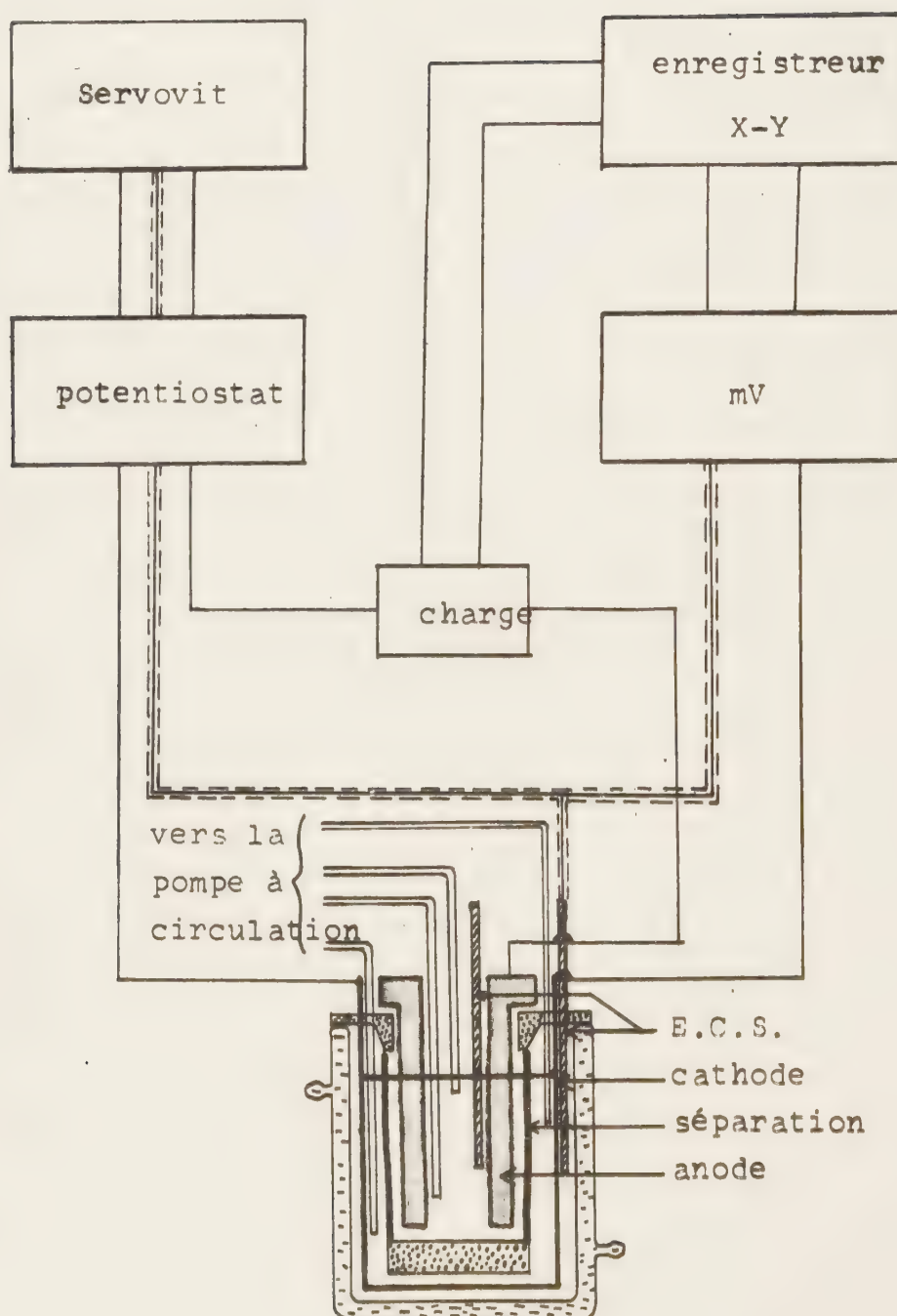


Figure 22 : Schéma de montage pour l'étude potentiocinétique

II - COMPORTEMENT POTENTIOCINETIQUE DES DIFFERENTS SYSTEMES.

Il a été étudié à l'aide du montage classique que nous avons schématisé à la figure 22.

L'électrode d'étude est indifféremment l'anode ou la cathode dont la polarisation, par rapport à une E.C.S. au contact, est fixée au moyen d'un générateur ("Potentiostat") asservi par un pilote de tension ("Servovit") dont on peut régler la vitesse de balayage (à 20 mV.mn^{-1} dans notre étude).

La mesure de la différence de potentiel entre l'électrode de référence et l'électrode d'étude se fait à travers un millivoltmètre à très haute impédance d'entrée (supérieure à 10^{12} ohms), type "Aries 1000".

Celle de l'intensité du courant est réalisée dans le circuit de la contre-électrode par mesure de la chute de tension aux bornes de la résistance de charge de la pile et les deux grandeurs, tension et intensité du courant, sont enregistrées séparément sur chacune des deux voies d'un enregistreur X-Y à partir duquel on pourra exploiter les courbes courant-tension.

Les autres conditions expérimentales sont les suivantes :

- agitation séparée des compartiments anodique et cathodique par circulation dans une pompe à double corps (type VAB, Rumo 100),
- anode creuse, 70 ml d'anolyte,
- récipient thermostaté, 190 ml de catholyte.

....

1 - Les systèmes cathodiques.

a) Dépôt d'argent sur platine -Figure 23-

Dans la saumure à pH 8,1 contenant 2 mg d'argent, le potentiel de la cathode de platine, en circuit ouvert, se stabilise lentement autour d'une valeur voisine de + 160 mV/E.C.S. qui est la borne supérieure que nous avons choisie pour effectuer le balayage de potentiel.

L'apparition d'un courant cathodique appréciable n'est pas immédiate. Elle a lieu vers - 130 mV/E.C.S. et se stabilise rapidement (-180 mV/E.C.S.) à 30 mA sur un palier de diffusion.

Si on arrête le balayage à ce potentiel, on constate que le palier diminue en importance au fur et à mesure que l'argent se dépose et qu'il augmente en rajoutant l'entraîneur.

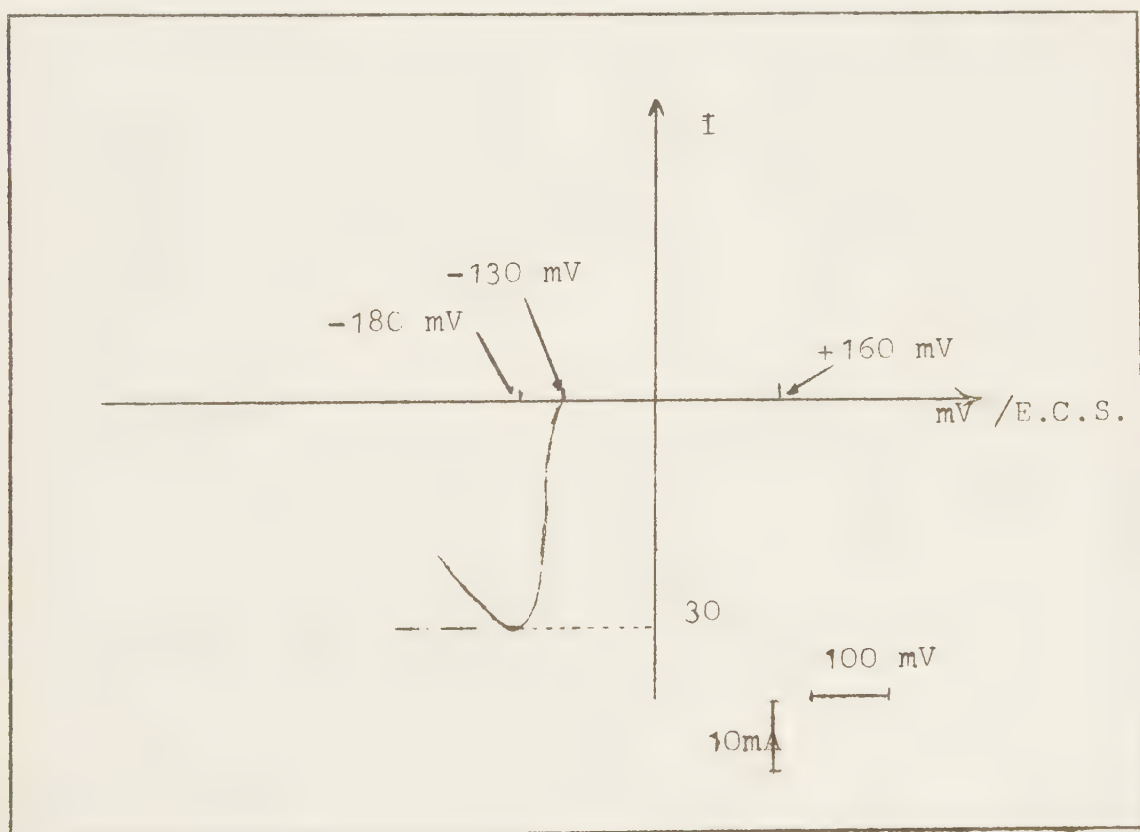


Figure 23 : Courbe de polarisation d'un dépôt d'argent sur platine dans la saumure à pH 8,1.

b) Dépôt de palladium sur platine -figure 24-.

Il a tout d'abord été effectué -courbe a- à partir de 4,8 mg de palladium introduits dans la saumure à pH 8,1.

Le potentiel du platine, en circuit ouvert, se stabilise peu à peu autour de +146 mV/E.C.S. et, lors du balayage, il apparaît un courant cathodique notable vers -110 mV/E.C.S. et un palier de diffusion de 10 mA vers -190 mV/E.C.S.

Nous l'avons par la suite réalisé à partir d'une solution qui a subi le traitement suivant :

- dépôt d'une dizaine de milligrammes de palladium,
- dissolution nitrique du dépôt,
- reprises à l'acide chlorhydrique concentré pour éliminer les nitrates et se retrouver finalement dans la saumure à pH 8,1. Dans ces conditions, le potentiel du platine se stabilise autour de +200 mV/E.C.S. alors que l'apparition du courant précède celle de la manipulation précédente -courbe b-. Le palier de diffusion existe dès -80 mV/E.C.S., ce qui démontrerait que l'entraîneur de palladium qui est introduit à l'état de complexe dans la saumure, ne se trouve pas entièrement sous la forme PdCl_4^{2-} annoncée précédemment.

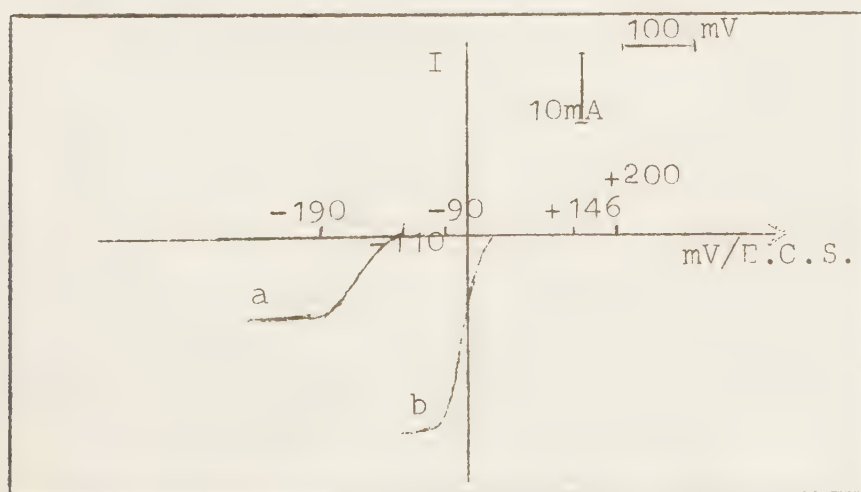


Figure 24 : Courbe de polarisation d'un dépôt de palladium.

c) Dépôt de tellure sur platine -figure 25-

Le potentiel d'équilibre d'une cathode de platine plongeant dans une solution de chlorure de sodium à 300 g.l^{-1} à pH 8,1 et contenant 10 mg de tellure est environ +135 mV/E.C.S.

En balayant vers une zone cathodique à partir de cette valeur, on peut constater le manque de réversibilité présenté par le système puisque l'intensité du courant ne subit qu'une lente augmentation au fur et à mesure de l'évolution du potentiel. Elle ne devient véritablement importante qu'aux alentours de -40 mV/E.C.S. et le brusque saut que l'on constate sur la figure ci-dessous, vers -480 mV/E.C.S. est due à la décharge du cuivre par suite de la diffusion forcée de l'anolyte vers le catholyte (provoquée par la différence des niveaux).

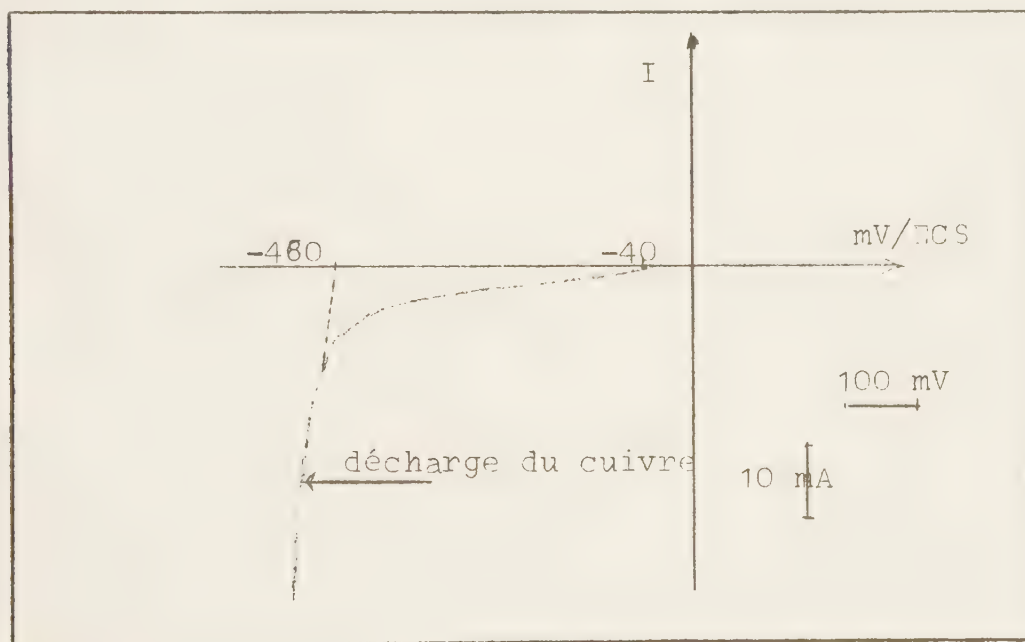


Figure 25 : Courbe de polarisation d'un dépôt de tellure sur platine dans la saumure à pH 8,1.

d) Dépôt de cadmium sur platine -figure 26-

L'allure de la courbe de polarisation réalisée lors d'un dépôt de cadmium sur platine à partir d'un bain de saumure renfermant 10 mg de cadmium montre que le système ne présente pas une réversibilité idéale.

On peut néanmoins noter l'existence d'un palier de diffusion de 14 mA à partir d'un potentiel d'électrode dont la valeur est approximativement de -800 mV/E.C.S. alors que l'intensité du courant devient notable dès -380 mV/E.C.S.

En ce qui concerne le potentiel d'équilibre du platine, il se situe toujours autour de +130 à 150 mV/E.C.S.

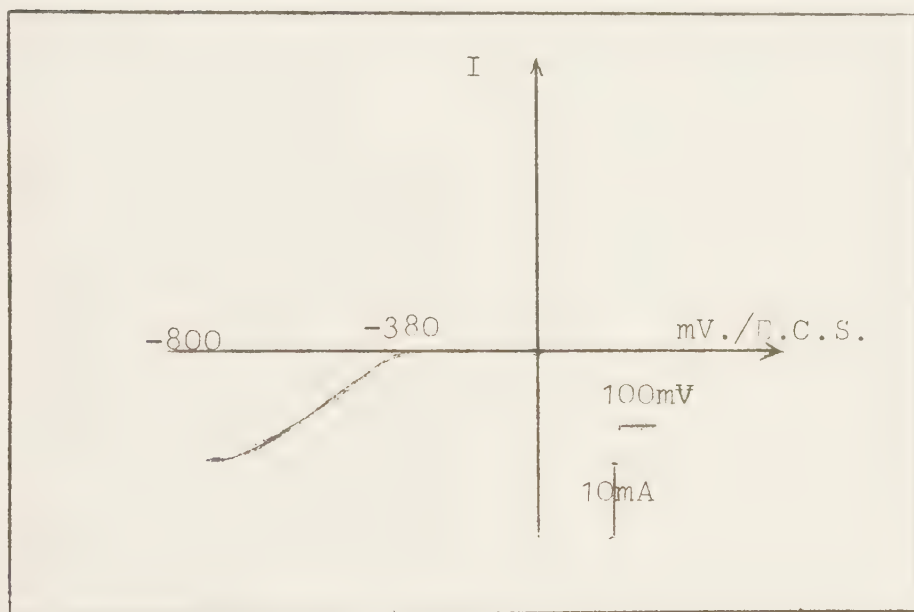
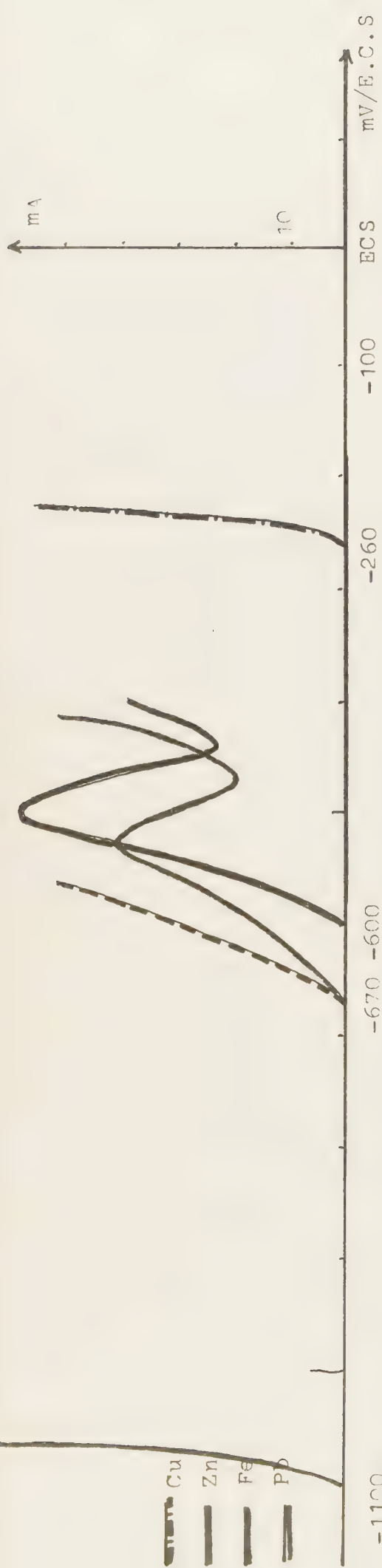
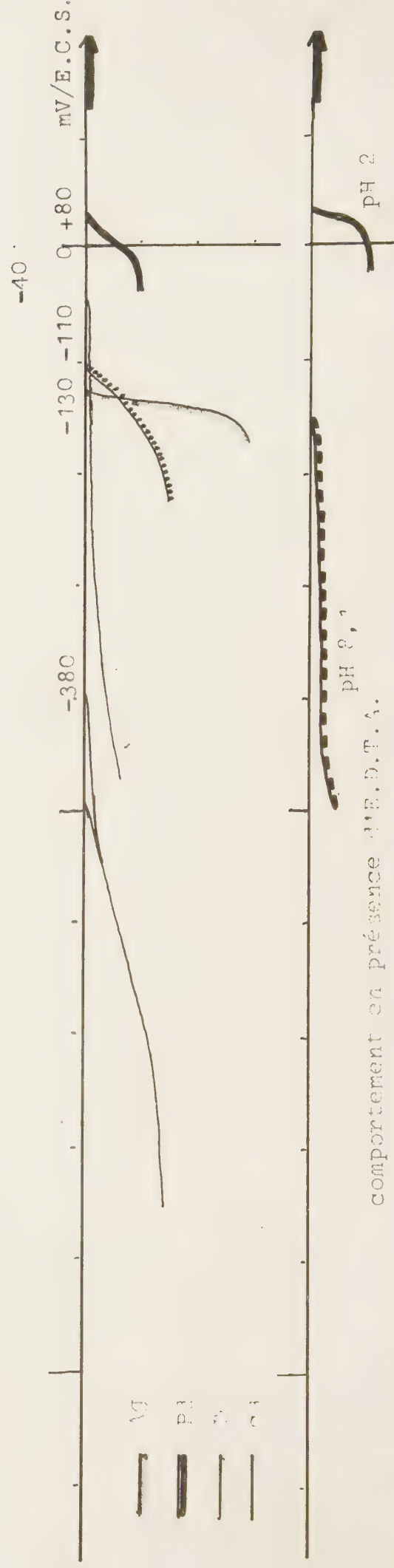


Figure 26 : Courbe de polarisation d'un dépôt de cadmium sur platine dans la saumure à pH 8,1.



comportement potentiocinétique des systèmes anodiques

comportement potentiocinétique des systèmes cathodiques simples



comportement en présence d'E.D.T.A.

2 - Les systèmes anodiques.

On a étudié leur comportement selon les modalités du cas précédent.

Au surplus, on a fait subir aux anodes un traitement de surface élémentaire de la manière suivante :

- décapage au papier émeri,
- lavage à l'eau de ville,
- dépassivation par attaque nitrique diluée,
- rinçage à l'eau désionisée.

Les résultats que nous avons obtenus sont les suivants :

a) Le cuivre -figure 27-a-

Une anode de cuivre prend immédiatement un potentiel d'équilibre dans la saumure à pH 8,1 dont la valeur se situe aux environs de -260 mV/E.C.S. Cette valeur n'est plus incohérente vis-à-vis de celle que nous proposons après le calcul approximatif qui a été réalisé à la page 54.

L'allure de la courbe de polarisation anodique du système nous permet de constater que l'échange électrochimique n'est pas freiné par une polarisation perturbatrice.

On notera que les courbes "aller" et "retour" restent confondues dans nos conditions de vitesse de balayage, malgré la présence d'hydroxyde de cuivre dans l'anolyte constatée assez rapidement.

b) Le fer -figure 27-b-

Son comportement anodique dépend essentiellement de la nature du traitement de surface qu'on lui applique -courbes 1 et 2- .

Un barreau qui a subi le traitement que nous venons de décrire présente une caractéristique courant-tension identique à celle de la figure 27-b-1. Le potentiel mixte d'équilibre se situe vers -670 mV/E.C.S. et la courbe "retour" n'est pas superposable à la courbe "aller".

Si on ne procède qu'à un simple décapage superficiel au papier émeri après avoir fait fonctionner le barreau pendant suffisamment de temps en anode pour constater l'existence d'un précipité d'hydroxyde ferrique dans l'anolyte et que l'on change ce dernier avant de procéder à un nouveau balayage de potentiel, on s'aperçoit que l'allure de la courbe de polarisation évolue considérablement. On constate en effet -courbe 2- qu'il se crée un pic de corrosion vers -520 mV/E.C.S. sur la courbe "aller", pic qui disparaît lors du balayage "retour" et qui donne lieu à l'existence d'un pic cathodique (non représenté ici) à la suite de la réduction retardée de l'oxyde hydraté ou l'hydroxyde formés.

c) Le plomb -figure 27-c-

Il présente immédiatement un potentiel d'équilibre de -600 mV/E.C.S. qui se situe dans le domaine de celui qui a été calculé approximativement.

En régime potentiocinétique, on constate l'apparition d'un pic de corrosion vers -500 mV/E.C.S. rapidement suivie par une zone de passivation vers -450 mV/E.C.S. La "réactivation" ultérieure qui se matérialise par une augmentation de l'intensité du courant en-deçà de -450 mV/E.C.S. n'est pas la conséquence de l'oxydation de l'eau, thermodynamiquement stable dans ces conditions. Elle provient le plus vraisemblablement de l'oxydation de l'espèce formée au cours du premier pic, dont l'intensité, d'ailleurs, n'est pas particulièrement élevée (35 mA environ).

d) Le zinc -figure 17-d-

Son comportement potentiocinétique est en tout point comparable à celui du cuivre.

Il présente un potentiel d'équilibre dont la valeur est inférieure à celle du cuivre : -1100 mV/E.C.S. dans la saumure à pH 8,1, qui est une valeur voisine de celle que nous avons calculée approximativement.

Il y a également lieu de noter que, comme chez le cuivre, la pente de la caractéristique courant-tension est importante.

Enfin, il faut souligner que l'électrode blanchit à l'usage par suite de la formation d'une couche d'oxyde hydraté, d'hydroxyde ou de carbonate sans effet préjudiciable sur son potentiel d'équilibre ou la reproductibilité de l'allure de la courbe de polarisation anodique.

....

3 - Schéma de séparation.

Ces premiers résultats, relatifs au comportement potentiocinétique des différents couples que nous avons envisagés, peuvent donner lieu à l'élaboration d'un schéma de séparation moins théorique que le précédent, sans toutefois pouvoir apporter de renseignements complémentaires quant à la rapidité de la séparation.

C'est ainsi, par exemple, que l'association d'une cathode de platine à une anode de cuivre permettra l'isolement de l'argent et du palladium du mélange des entraîneurs dans la saumure à pH 8,1. On ne peut pas préjuger du comportement du tellure puisque sa courbe de polarisation ne présente pas la particularité de celles des deux espèces précédentes. Le cadmium n'est pas déplacé dans ces conditions.

L'association fer-platine ou plomb-platine présente un certain nombre d'inconvénients :

- dans le premier cas, il faut réaliser un traitement de surface dont on soit certain qu'il permette un comportement reproductible chez l'anode, sous peine de travailler avec une électrode tantôt active, mais dans une zone de potentiel assez large, ou bien passive, c'est-à-dire inefficace pour la séparation,

- dans le second cas, il est toujours possible d'opérer dans la zone de potentiel se situant entre -600 et -500 mV/E.C.S. pour codéposer un mélange d'argent, de palladium et de tellure et sans doute une partie du cadmium. Or, on sait que les courants élémentaires sont des grandeurs additives dans un codépôt cathodique et que, par voie de conséquence, on risque de dépasser très rapidement les limi-

....

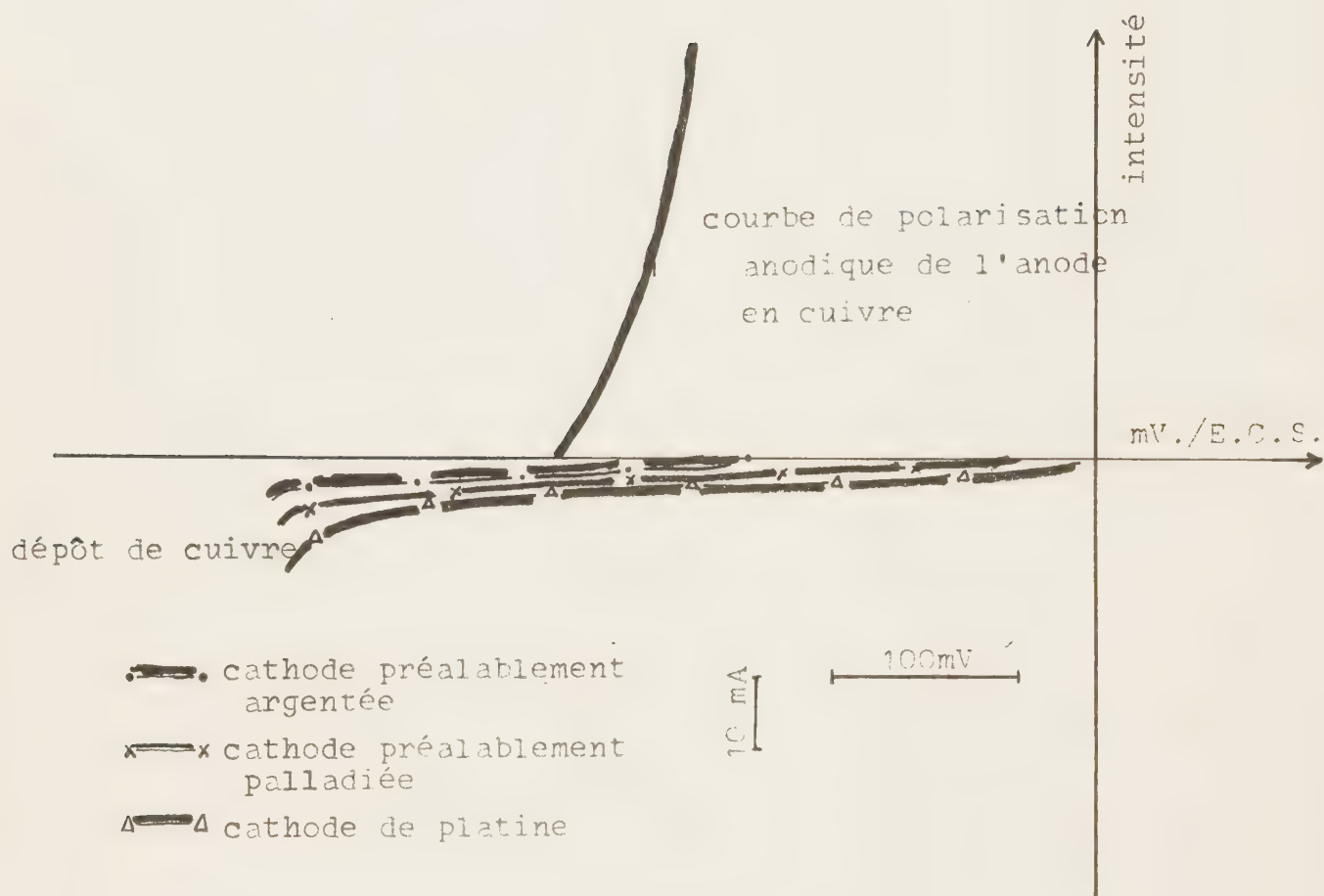


Figure 28 : Etude de l'influence de la nature de la cathode sur l'allure de la courbe de polarisation cathodique du tellure.

tes de l'intensité de courant de pic, donc de passiver l'électrode de plomb et de perturber l'efficacité de la séparation.

L'association zinc-platine paraît propice au codépôt des quatre espèces.

4 - Influence de la nature de la cathode sur l'allure de la courbe de polarisation cathodique du tellure.

Avant d'opérer un choix définitif quant à la structure du schéma de séparation qui nous semble la meilleure, nous avons voulu nous assurer si le tellure, seul cas véritablement ambigu dans notre étude, tant du point de vue théorique que du point de vue pratique, ne pouvait pas présenter quelque amélioration dans l'allure de sa courbe de polarisation cathodique, en opérant sur une cathode de platine préalablement revêtue d'argent ou de palladium.

L'exploitation des courbes de la figure 28 montre que les améliorations souhaitées ne sont pas réalisées.

Malgré l'évolution du potentiel de décharge avec la nature du revêtement préalable, les courbes cathodiques n'ont pas l'allure de celles que l'on obtient dans le cas d'un dépôt d'argent ou de palladium.

5 - Influence de l'addition d'E.D.T.A. dans le compartiment cathodique.

Nous avons déjà exposé la raison pour laquelle nous avons songé à utiliser le sel disodique de l'acide éthylène diamine-trétra-acétique comme agent de complexage.

Ses complexes avec les éléments étudiés ne présentent pas les mêmes critères de stabilité - tableau ci-dessous - d'après (7).

Equilibres chimiques	Constante de dissociation:
$\text{AgY}^{3-} \rightleftharpoons \text{Ag}^+ + \text{Y}^{4-}$	$10^{-7,3}$
$\text{CdY}^{2-} \rightleftharpoons \text{Cd}^{2+} + \text{Y}^{4-}$	$10^{-16,6}$
Te : aucune indication	
$\text{PdY}^{2-} \rightleftharpoons \text{Pd}^{2+} + \text{Y}^{4-}$	$10^{-16,5}$
$\text{CuY}^{2-} \rightleftharpoons \text{Cu}^{2+} + \text{Y}^{4-}$	$10^{-16,8}$
$\text{FeY}^{2-} \rightleftharpoons \text{Fe}^{2+} + \text{Y}^{4-}$	$10^{-14,3}$
$\text{FeY}^{3-} \rightleftharpoons \text{Fe}^{3+} + \text{Y}^{4-}$	$10^{-15,1}$
$\text{PbY}^{2-} \rightleftharpoons \text{Pb}^{2+} + \text{Y}^{4-}$	$10^{-18,3}$
$\text{ZnY}^{2-} \rightleftharpoons \text{Zn}^{2+} + \text{Y}^{4-}$	$10^{-16,3}$

On remarquera que les complexes formés avec les produits d'ionisation des anodes sont parmi les plus stables, en conséquence et pour ne pas modifier les caractéristiques courant-tension de ces électrodes, on se trouve dans l'obligation de n'introduire le complexant que dans le seul compartiment cathodique et il y a donc lieu d'étudier le nouveau comportement cathodique de ses constituants.

....

Les caractéristiques du système de l'argent ne subissent aucune modification notable après addition de 1 ml d'E.D.T.A. M/20, nous n'en sommes pas surpris puisque les complexes qui doivent entrer en compétition possèdent des constantes de stabilité voisines.

En revanche, lorsqu'à 4,8 mg de palladium dans 100 ml de saumure à pH 8,1, on rajoute 1 ml d'E.D.T.A. M/20, on constate -figure 29- que le palier de diffusion que nous avons obtenu avec ce système en l'absence d'E.D.T.A. a disparu au profit d'un courant résiduel d'environ 2 mA à un potentiel cathodique de -500 mV/E.C.S.

Inversement, lorsqu'on se replace en milieu acide, pH 2 par exemple, à la suite d'une addition d'HCl concentré, on peut voir que le complexe se détruit puisque le métal se dépose dès +30 mV/E.C.S.

Une opération analogue, réalisée avec le tellure à pH 8,1 montre que le métal ne se dépose pas au-dessous de -500 mV/E.C.S., valeur extrême que nous avons pu atteindre en opérant à l'aide d'une contre-électrode en cuivre pour les raisons déjà citées.

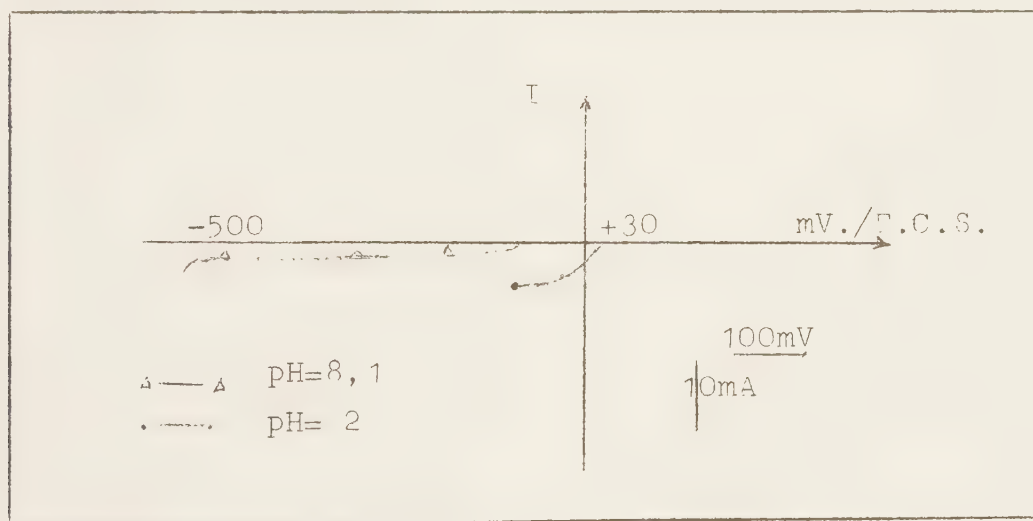


Figure 29 : Courbe de polarisation cathodique du palladium sur platine en présence d'E.D.T.A. à différents pH.

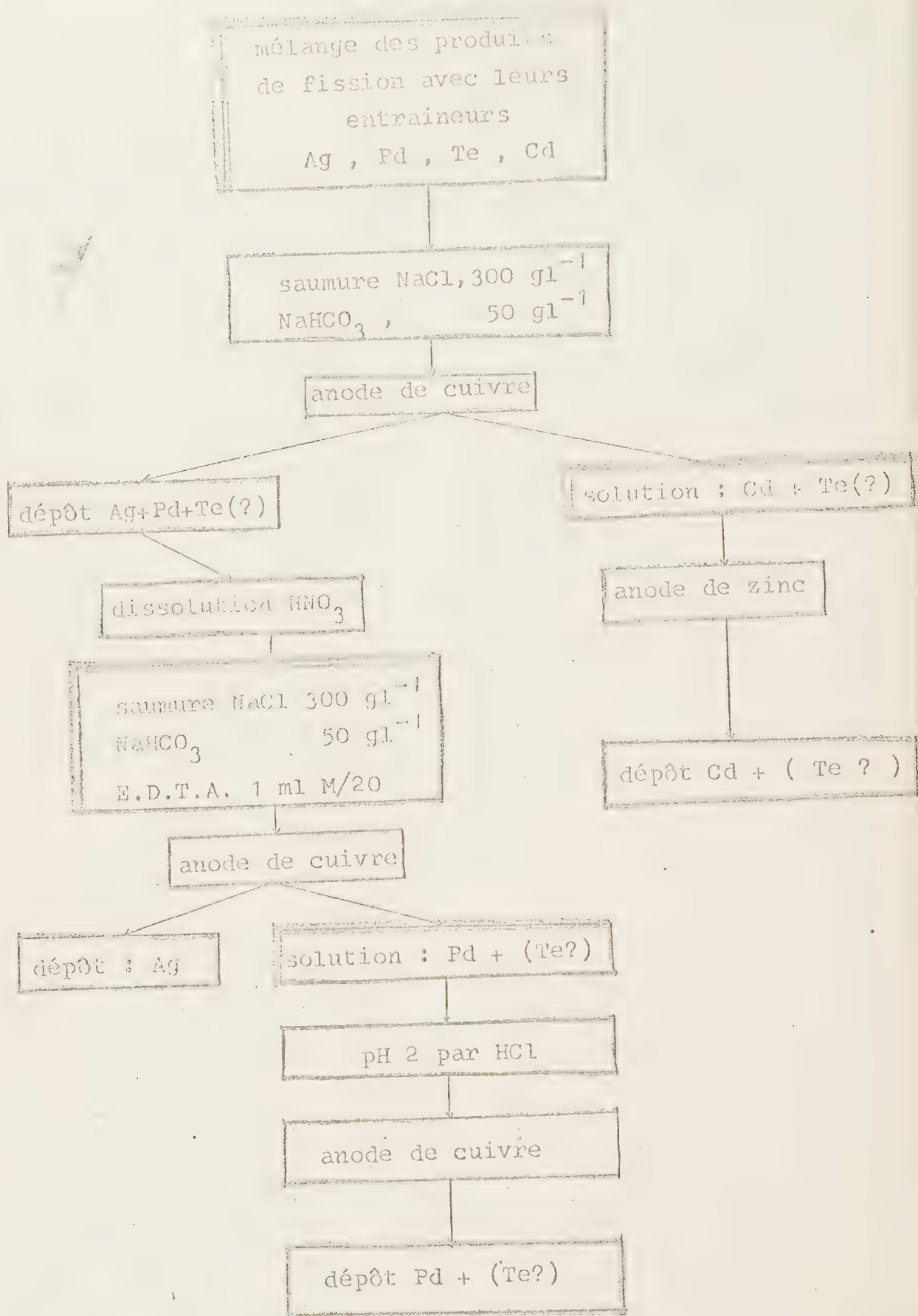


Figure 30 : Schéma de séparation proposé

III - SCHEMA DE SEPARATION ADOPTE.

Les résultats qui viennent d'être acquis nous ont conduit à proposer le schéma de séparation suivant -figure 10-.

Son intérêt réside essentiellement dans le choix des anodes dont on sait qu'elles présentent une réversibilité particulière. En conséquence, nous avons choisi d'opérer à l'aide des électrodes de cuivre et de zinc, délaissant celles de fer et de plomb.

D'autre part, et à condition d'utiliser un complexant sélectif à bon escient, il est possible de séparer le couple argent, palladium sur une cathode de platine associée à une anode de cuivre. Le cas du tellure reste toujours ambigu.

IV - ETUDE DE LA CINETIQUE DE SEPARATION A L'AIDE DES RADIO-TRACEURS.

Les conditions expérimentales qui sont les nôtres ne sont pas particulièrement propices à la réalisation des dosages précis qui sont nécessaires dans une étude cinétique (dilution importante de produits complexés). Nous nous sommes orientés vers une exploitation plus efficace basée sur l'emploi des propriétés radio-chimiques des isotopes radioactifs.

Les éléments que nous avons utilisés sont les suivants :

Elément	Période	Energie γ
^{110}Ag - ^{110m}Ag	270 j	0,11 à 1,51 MeV
^{112}Pd	21 h	0,018 MeV
^{132}Te	78 h	0,230 à 0,05 MeV
^{115}Cd	2,5 j	0,360 et 0,50 MeV

Les activités spécifiques étaient toujours égales ou supérieures à $0,5 \text{ mCi.g}^{-1}$.

1 - Conditions d'exploitation.

a) Echange isotopique.

Il était réalisé, préalablement à chaque expérience, par évaporations et reprises HCl ou HNO_3 successives avant l'introduction du traceur et de l'entraîneur dans la saumure .

...

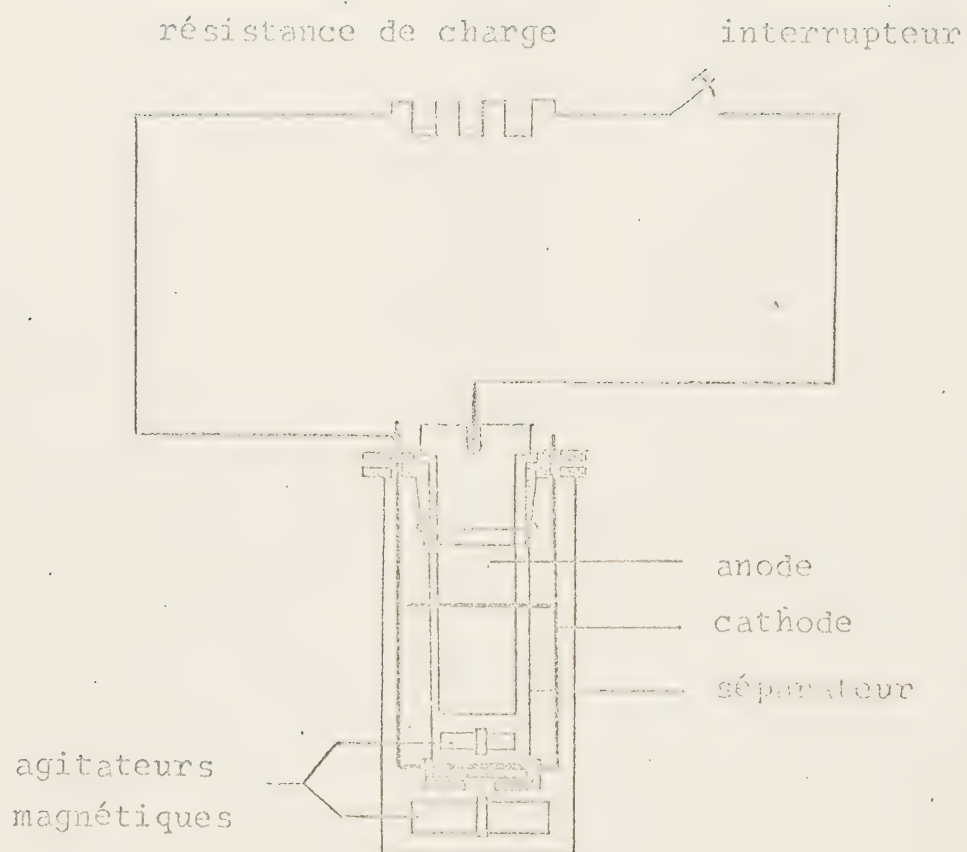


Figure 31 : Schéma de principe d'une pile en état de fonctionnement dans son utilisation pour l'étude des vitesses de séparation.

b) Prélèvements.

Ils devaient être rapides et aisés à réaliser, c'est pourquoi nous avons choisi d'opérer à l'aide d'une pipette automatique "EPPENDORFF" de 0,5 ou 1 ml selon l'élément et son activité.

c) Geometrie de comptage.

Nous nous sommes efforcés de la rendre reproductible en transvasant l'aliquote radioactive dans l'un des flacons en polyéthylène d'une série d'échantillons identiques. Les flacons étaient ensuite introduits dans un cristal-puits pour augmenter l'efficacité de comptage.

d) Comptage proprement dit.

Nous l'avons effectué en spectrométrie gamma à l'aide d'un spectromètre 400 canaux "INTERTECHNIQUE".

Les temps de comptage étaient tels que l'activité initialement mesurée représentait environ 10^5 impulsions totalisées sur les onze principaux canaux du ou des pics énergétiques.

2 - Comptage -figure 31-

La pile débitait sur une résistance de charge de 0,1 ohm, ses compartiments étaient agités magnétiquement et on opérait dans un récipient cathodique en matière plastique.

Les anodes étaient pleines.

3 - Séparations avec anodes de cuivre et zinc.

On a cherché à déterminer un critère de rapidité en

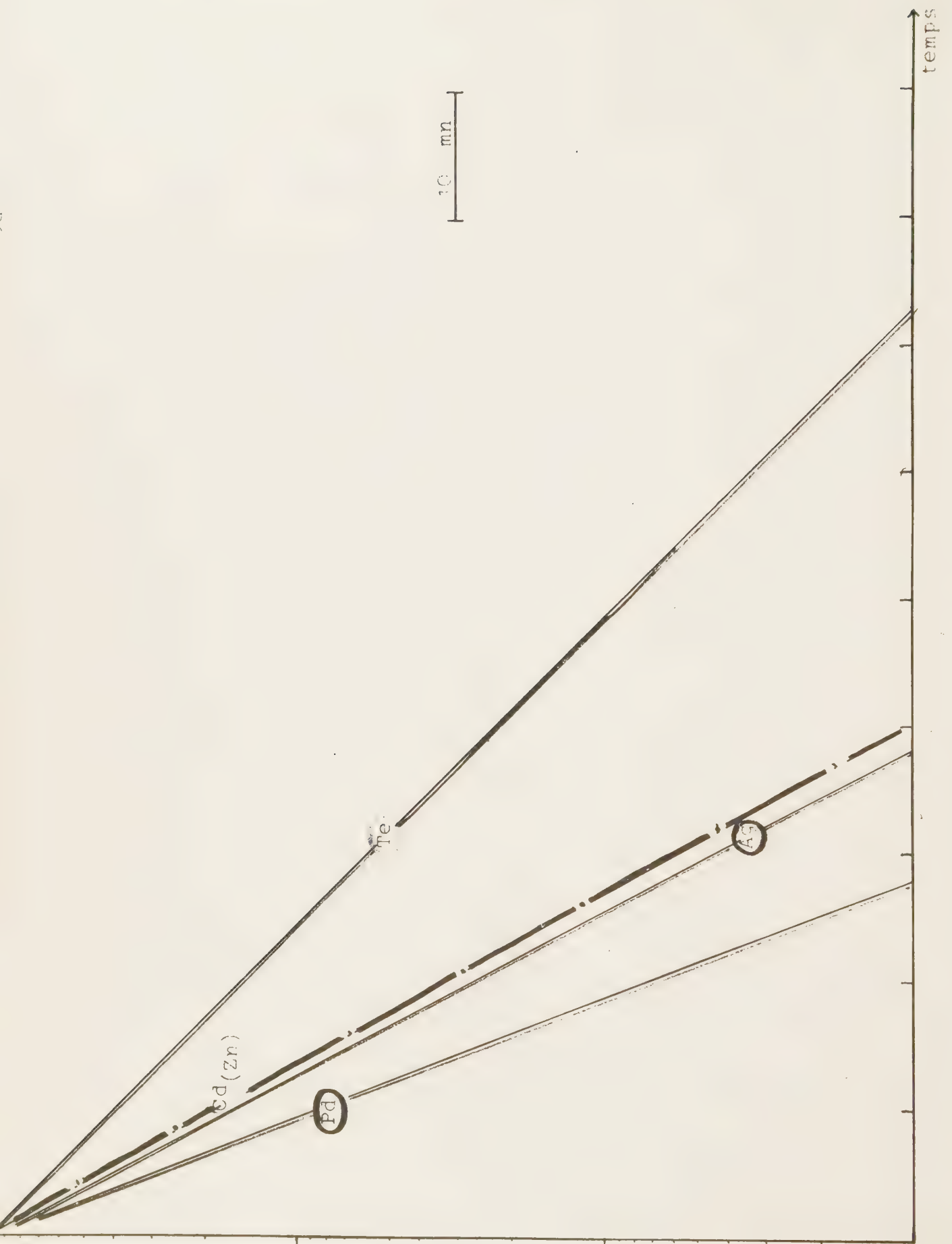


Figure 32 : Evaluation des constantes de vitesse de séparation sur cuivre [—] et sur zinc [---]

même temps qu'un critère d'efficacité en évaluant une grandeur qui se trouve directement liée à la constante de vitesse d'une réaction du premier ordre dans le temps : Le temps de demi-réaction $T_{1/2}$, ou bien la grandeur $10 T_{1/2}$ (qui représente le temps au bout duquel la concentration d'une espèce n'est plus que le millième de sa valeur initiale). C'est ce que nous avons fait en rapportant les activités initiales à une même valeur.

Nous avons donc vérifié -figure 32- que la cinétique de séparation de chacun des éléments pris séparément est du premier ordre dans le temps.

Nous avons mesuré la grandeur $10 T_{1/2}$ et avons calculé $T_{1/2}$ - tableau ci-dessous - d'après (1).

Entraîneurs	Anode	$10 T_{1/2}$	$T_{1/2}$	Conditions
Ag	Cu	37 mn	3,7 mn	saumure NaCl
Pd		28 mn	2,8 mn	pH 8,1
Cd		très	grand	10 mg entraî-
Te		73 mn	7,3 mn	neurs
Cd	Zn	10 mn	,0 mn	

Les intervalles entre les prélèvements étaient connus à 2 secondes près et les volumes des aliquotes à 1%, on peut donc estimer à 5% la précision sur les temps de demi-réaction.

....

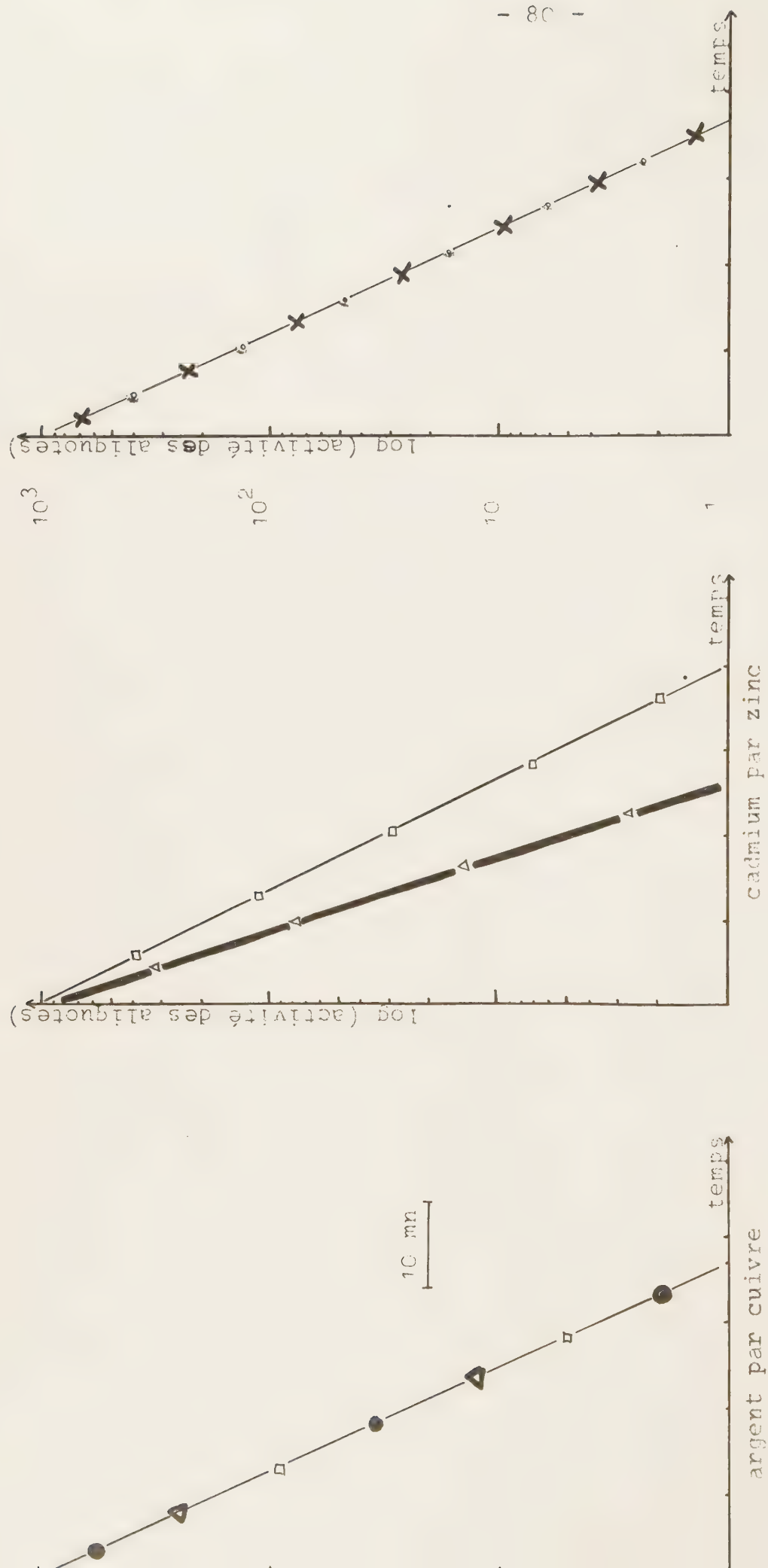


Figure 33 a : Influence du pH de la saumure sur la cinétique de déplacement de l'argent par le cuivre et du cadmium par le zinc,

pH 1,0 —●— pH 4,6 —△— pH 8,1 —□—

Figure 33b : Influence de la nature de la cathode, or —○— ou platine —x— sur la cinétique de dépôt de l'argent.

A la lumière de ces résultats, on voit qu'il est nécessaire d'attendre pendant environ 37 minutes pour déposer "quantitativement" 10 mg de palladium et 10 mg d'argent à partir d'une saumure NaCl à 300 g.l^{-1} et pH 8,1 par couplage d'une électrode de platine et d'une électrode de cuivre. Le tellure n'est déposé qu'à 97% et le cadmium reste dans la solution.

Si on couple ensuite une électrode de zinc au platine, le cadmium est déplacé "quantitativement" en 40 mn.

4 - Influence du pH sur la cinétique.

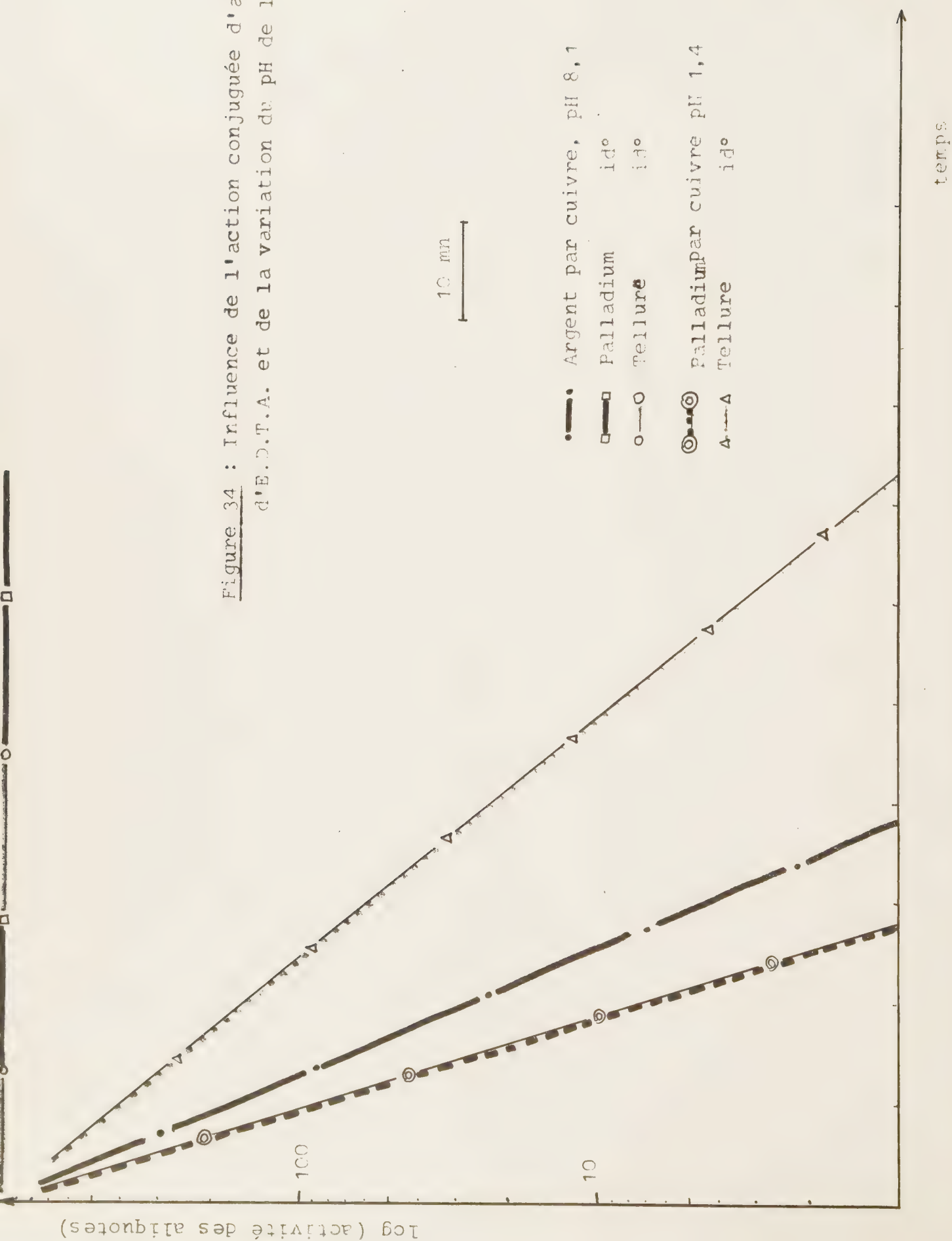
Nous l'avons étudiée dans deux cas particuliers, celui du déplacement de l'argent par le cuivre et celui du déplacement du cadmium par le zinc -figure 33a-. Dans le cas de l'argent, on voit que le pH reste sans influence sur la cinétique de dépôt dans la zone qui s'étend de pH 1 à pH 8,1 à la température ambiante.

Dans le cas du cadmium au contraire, la diminution du pH provoque l'accélération de la vitesse de dépôt par couplage d'une cathode de platine avec une anode de zinc.

5 - Influence de la nature de la cathode.

Nous avons également voulu connaître le rôle que jouait la nature de la cathode sur la cinétique. Les vitesses ne sont pas modifiées outre mesure, que l'on opère à partir d'une cathode d'or ou bien d'une cathode de platine, ainsi qu'on peut le constater sur la figure 33b représentative de la cinétique de déplacement de l'argent dans la saumure à pH 8,1 par couplage avec le cuivre.

Figure 34 : Influence de l'action conjuguée d'addition
d'E.D.T.A. et de la variation du pH de la saumure



6 - Influence de l'action conjuguée d'addition d'E.D.T.A. et de la variation du pH de la saumure.

Nous avons déjà vu que l'addition d'E.D.T.A. en quantité convenable dans la saumure à pH 8,1 provoquait le déplacement du potentiel de décharge cathodique du palladium, et, à moindre titre, de celui du tellure. Nous avons essayé d'en déterminer les valeurs chiffrées de constantes de vitesse associée, en opérant dans les conditions exprimées dans le tableau ci-dessous :

Entraîneur	Anode	$10 T_{1/2}$	$T_{1/2}$	Conditions expérimentales
Ag	Cu	38 mn	3,8mn	saumure NaCl, pH 8,1
Te		très	longs	E.D.T.A. $5 \cdot 10^{-3}$ M
Pd		très	longs	10 mg de chaque entraîneur
Pd	Cu	28 mn	2,8mn	mêmes éléments,
Te		73 mn	7,3mn	mais pH 1,4

L'allure des courbes cinétiques correspondantes est donnée à la figure 34.

....

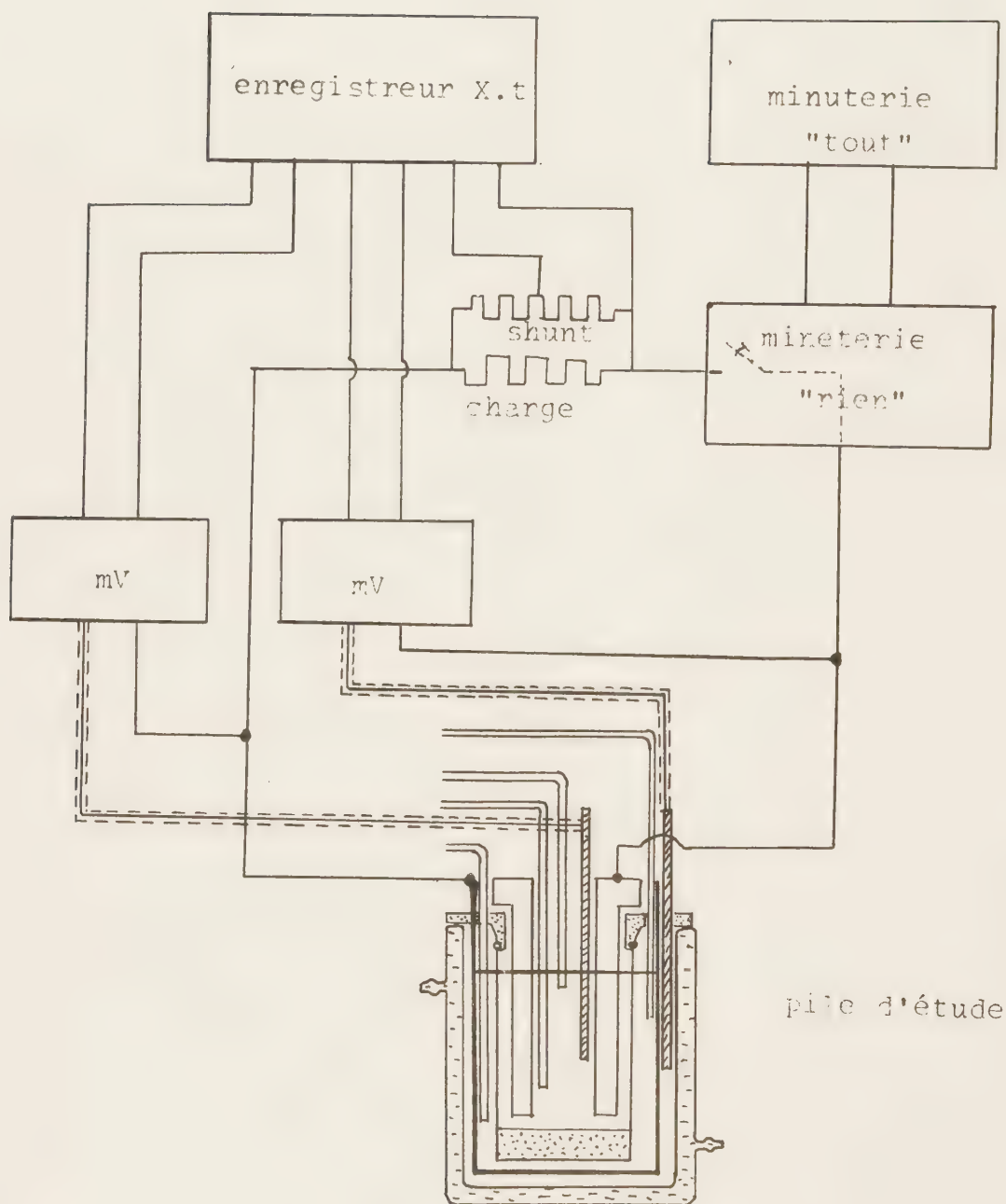


Figure 35 : Montage utilisé pour l'étude des paramètres physico-chimiques.

V - ETUDE DE L'INFLUENCE DE DIFFERENTS PARAMETRES
PHYSICO-CHIMIQUES SUR LA CINETIQUE DE DEPOT A
PARTIR DE L'INTERPRETATION DES COURBES $I=f(t)$
et $E=f(t)$.

En électrochimie appliquée, le moyen conventionnel pour étudier la cinétique d'une réaction reste, avant toute chose, celui de l'interprétation des courbes représentatives de la variation de l'intensité du courant d'électrolyse en fonction du temps. On pourra, de plus, parfaire ses connaissances du système et de son comportement, en observant l'évolution des potentiels d'électrode en fonction du temps.

C'est ce que nous avons essayé de réaliser au terme de cette étude.

1) Le montage associé.

On fait débiter par intermittence la pile à anode tubulaire et récipient cathodique thermostaté que nous avons décrite à la figure 22, dans une résistance charge variable à l'aide d'un programmeur élémentaire constitué par une minuterie utilisée en "tout ou rien" et réglable à volonté -figure 35-.

Les informations que l'on recueille dans un enregistreur potentiométrique linéaire X-t du type PHILIPPS sont de deux sortes :

- potentiel de l'anode par rapport à une référence,
- potentiel de la cathode par rapport à une autre référence,
- intensité du courant d'électrolyse.

Les deux premières le sont à travers deux millivoltmètres type "ARIES" et la troisième aux bornes d'un shunt judicieusement calculé.

....

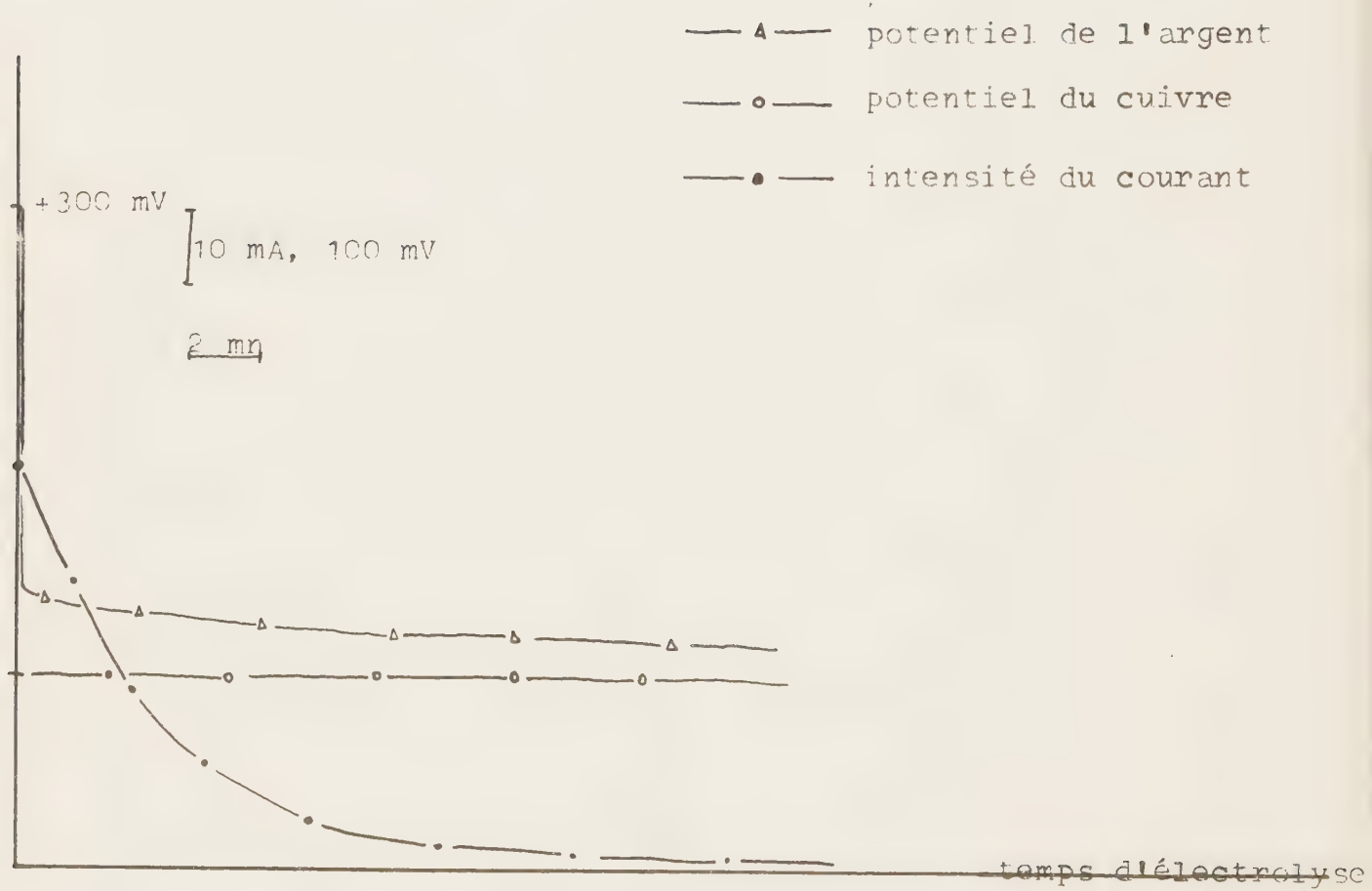


Figure 36 : Allure des courbes I et $E = f(t)$ en régime continu

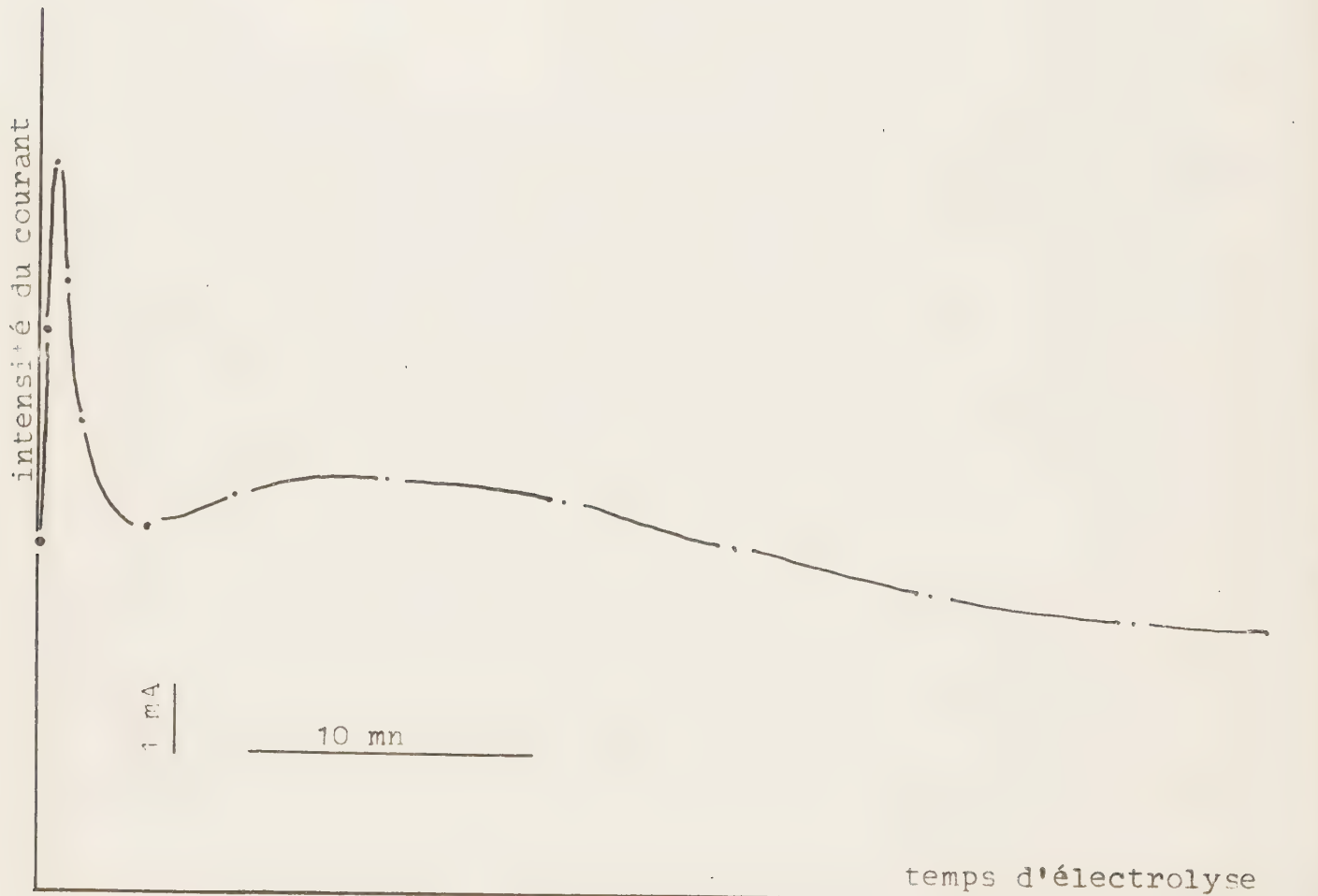


Figure 37 : Allure d'une courbe $I = f(t)$ dans le cas du dépôt de palladium sur cathode mixte, en milieu acide.

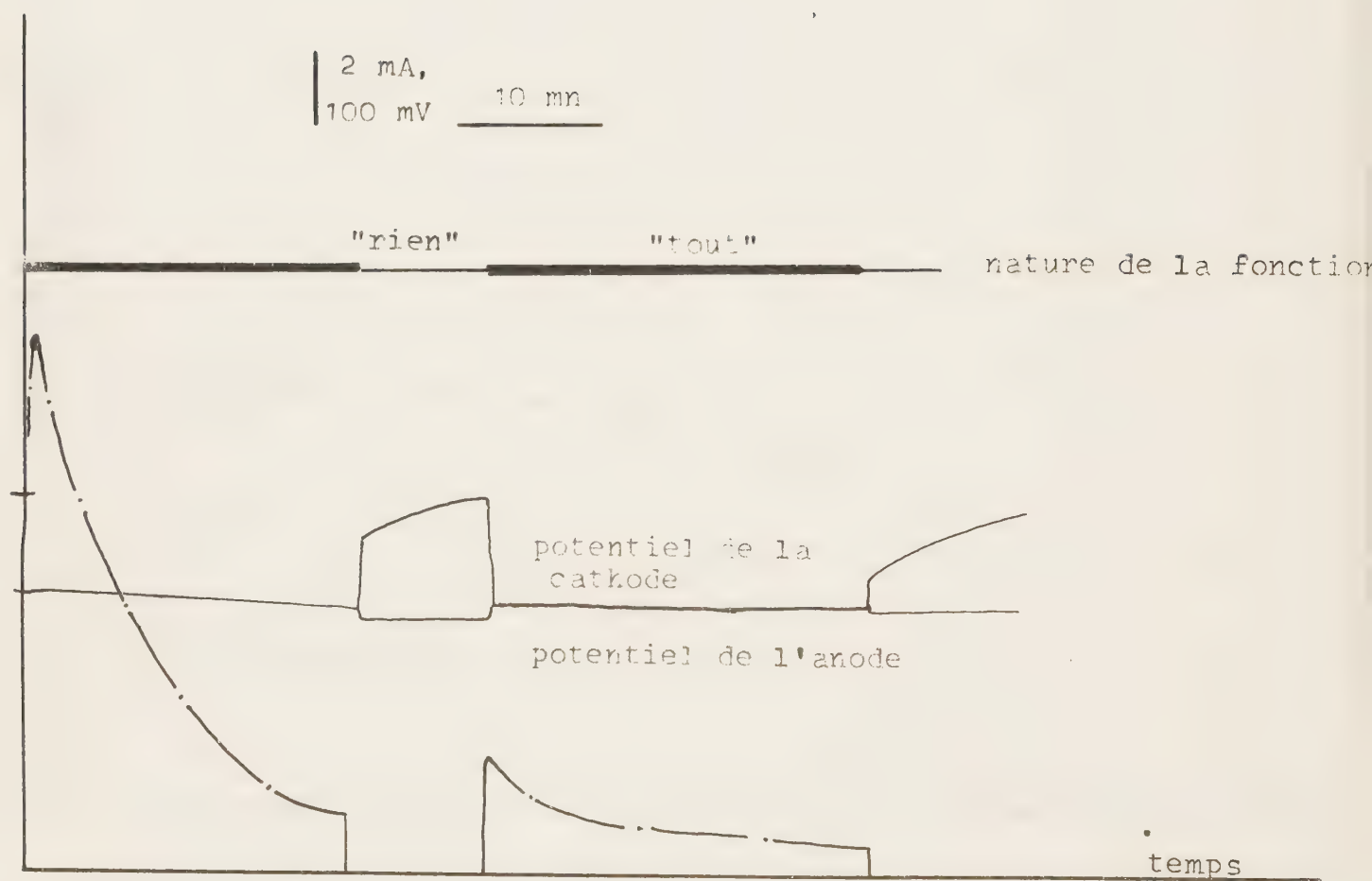


Figure 38 : Etude de la cinétique de dépôt du tellure en régime périodique

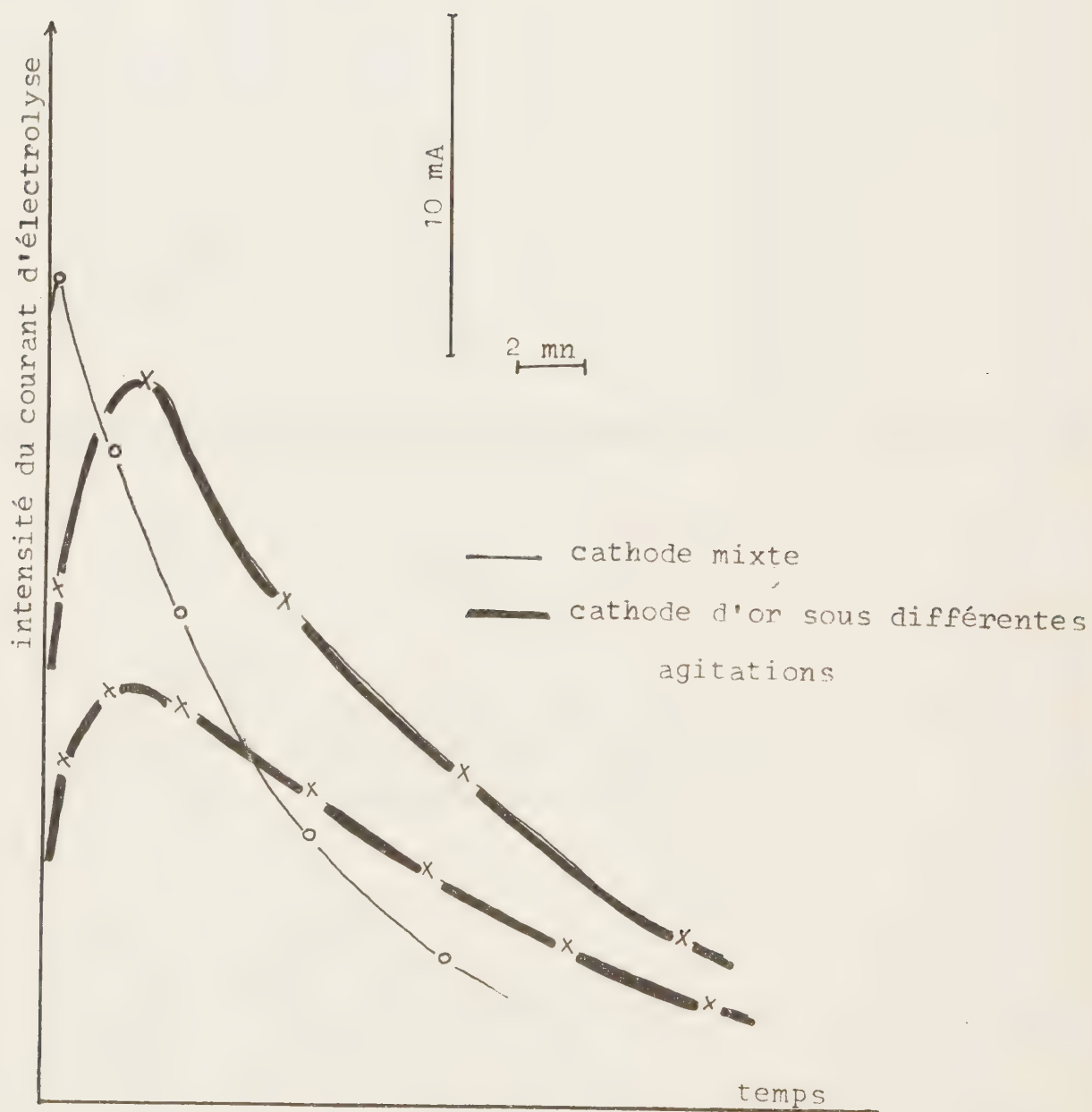


Figure 39 : Influence de la nature de la cathode sur la cinétique de dépôt d'un mélange Ag, Pd, Te

2 - Allure des courbes I et $E=f(t)$ en régime continu.

a) dans le cas d'une seule espèce.

Cette allure peut être simple à interpréter dans le cas du déplacement de l'argent par le cuivre sur du platine préalablement argenté -figure 36- ou, au contraire, plus compliquée dans le cas du déplacement du palladium sur or -figure 37-.

On peut néanmoins constater que dans les cas les plus classiques, la courbe $I=f(t)$ présente l'allure caractéristique de la figure 38 (dépôt de tellure sur platine préalablement revêtu d'un codépôt Ag/Pd/Te). La partie ascendante initiale correspondrait, d'après nous, à la formation d'une couche métallique suffisamment épaisse de l'élément à déposer. L'allure de la courbe représentative des potentiels d'anode et de cathode semblerait confirmer cette hypothèse puisque la cathode est la seule électrode à subir une polarisation qui présente un extrémum.

b) dans le cas d'un mélange.

On retrouve toujours, figure 39, l'allure des courbes présentée par les systèmes précédents et on peut constater que les temps au bout desquels on relève l'existence des extrémums sont fonction de la nature de l'électrode.

....

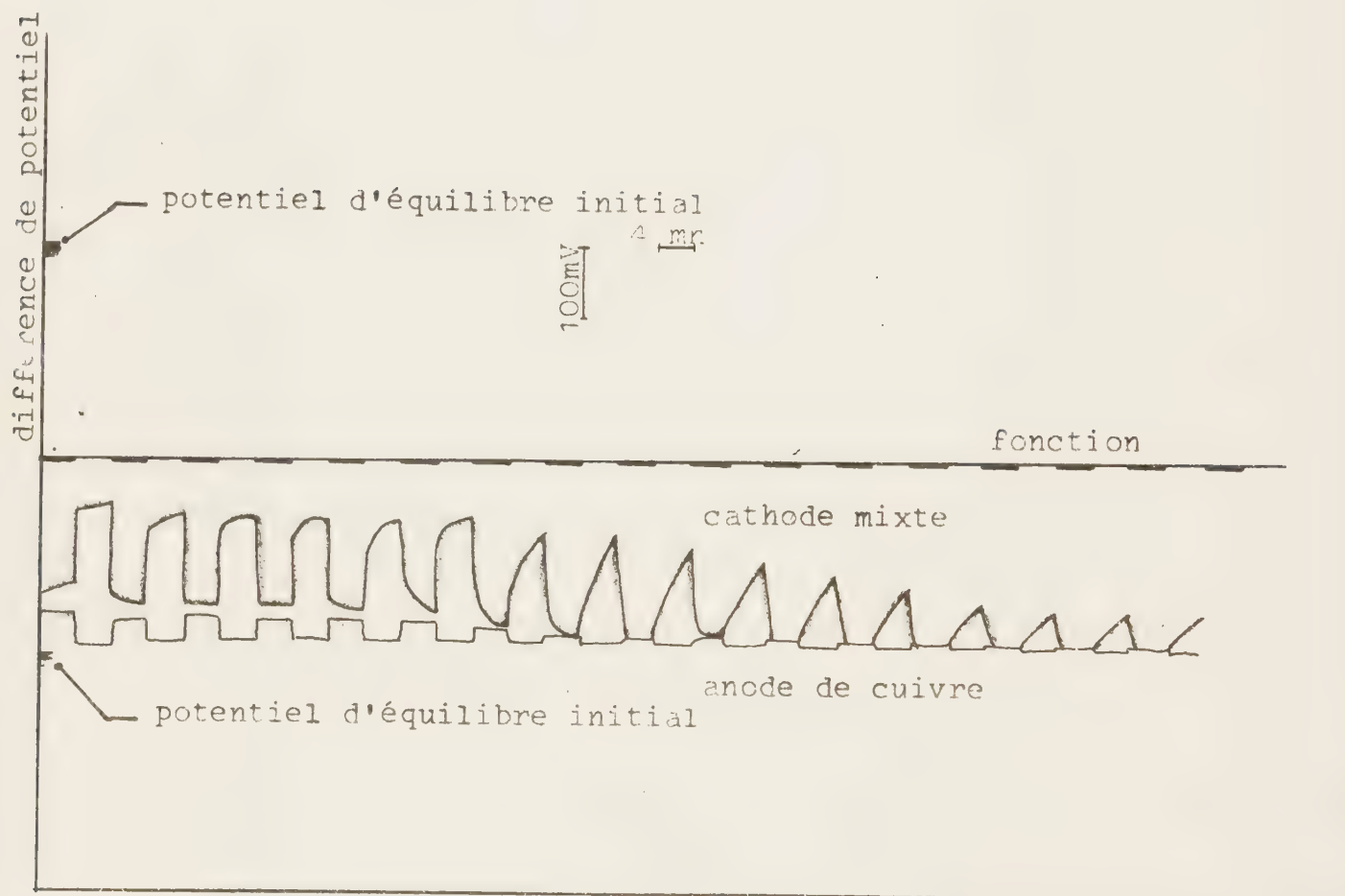


Figure 40 : Allure des courbes $E = f(t)$ en régime périodique de dépôt du mélange Ag, Pd, Te dans la saumure

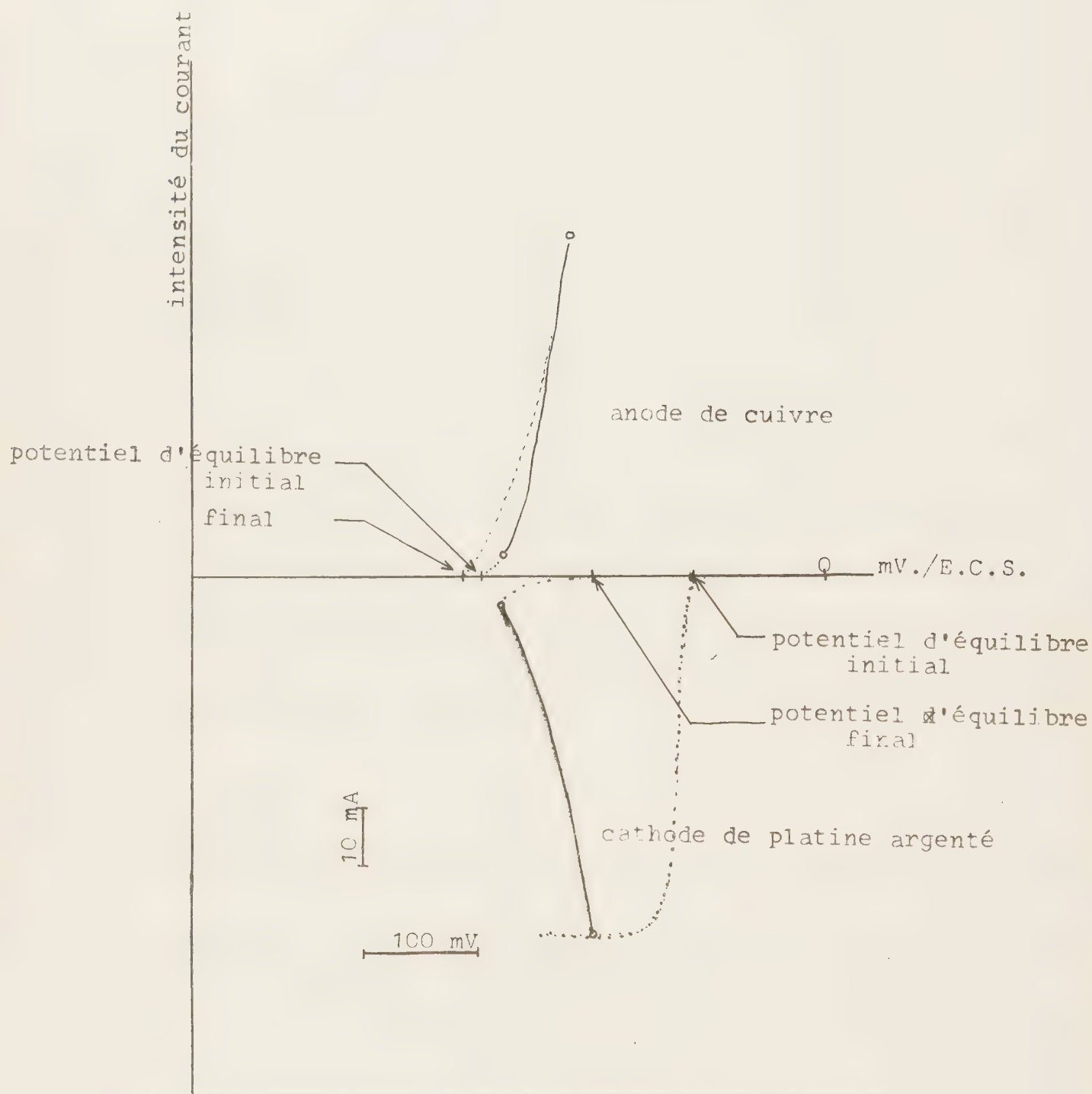


Figure 41 : Allure des courbes $I=f(E)$ en cours de dépôt, dans le cas du dépôt d'argent de la saumure, par couplage d'une anode de cuivre et d'une cathode de platine argenté.

3 - Allure des courbes $E=f(t)$ en régime périodique.

Les allures générales que l'on observe, figure 40, confirment les indications qui ont été obtenues lors de l'exploitation des courbes de polarisation.

Une anode de cuivre par exemple, ne subit qu'une polarisation minimale et ne présente qu'une faible évolution de potentiel entre la période de travail et celle de repos. En revanche, on s'aperçoit que la cathode est essentiellement polarisable, ce qui ne peut qu'améliorer les critères de "quantitativité".

4 - Allure des courbes $I = f(E)$.

On retrouve les mêmes phénomènes en étudiant l'allure des courbes représentatives de l'évolution de l'intensité du courant en fonction du potentiel de chacune des électrodes ainsi qu'on peut le constater à la figure 41 dans le cas du déplacement de l'argent par le cuivre sur cathode préalablement argentée.

On notera la faible évolution du potentiel d'équilibre "initial" et "final" (obtenu après quelques minutes de fonctionnement) de l'électrode de cuivre en comparaison à l'évolution beaucoup plus importante que l'on rencontre chez la cathode d'argent.

...

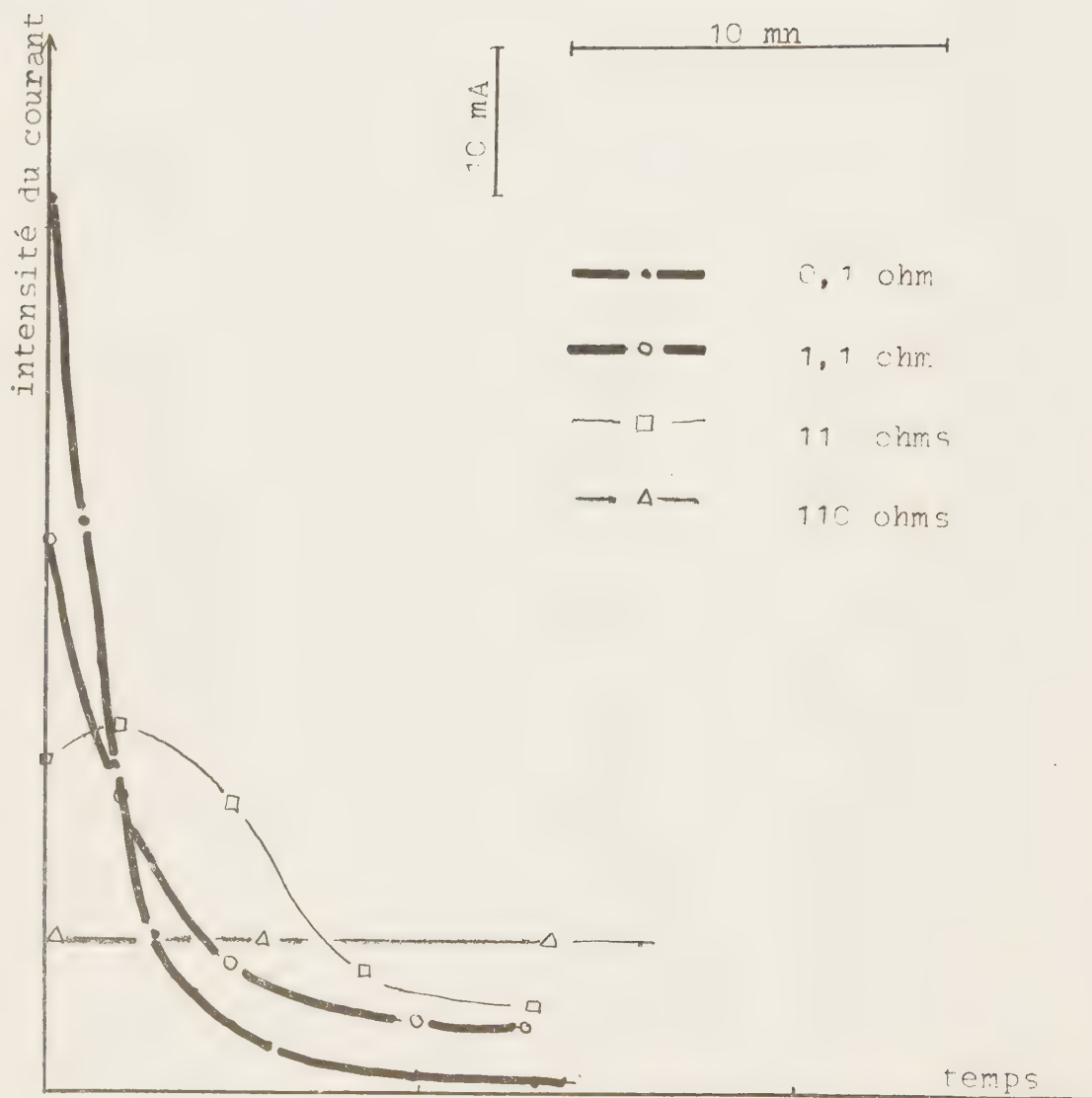


Figure 42 : Influence de la résistance de charge sur la cinétique de dépôt de l'argent

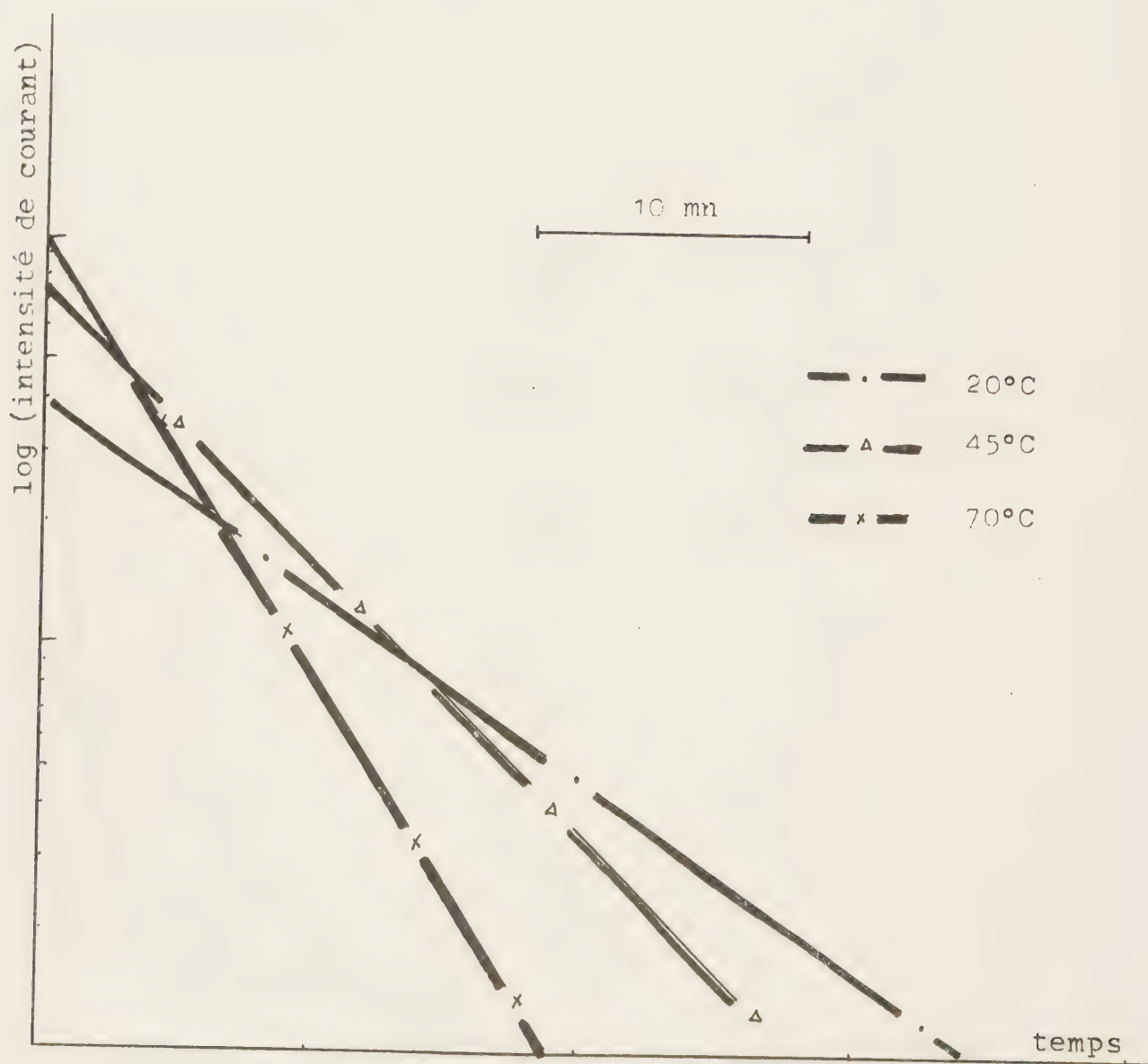


Figure 43 : Influence de la température sur la cinétique de dépôt de l'argent

5 - Rôle de la résistance de charge.

Le rôle de la résistance de charge est primordial dans les séparations réalisées par électrolyse interne à compartiments séparés.

En agissant directement sur la valeur de l'intensité de courant initiale -figure 12- on sera en mesure de limiter la valeur de la constante de vitesse. L'expérience nous a montré que 0,1 ohm est une valeur particulièrement adaptée à nos conditions opératoires.

En court-circuitant les électrodes, on s'aperçoit que le dépôt ne présente plus ses qualités d'adhérence et qu'au contraire, il a tendance à brûler.

6 - Influence de la température.

Son augmentation provoque celle de la valeur des intensités de courant initiales. Elles diminuent les temps de demi-déposition et améliorent la brillance du dépôt (dans le cas de l'argent par exemple) -figure 13-. Mais l'élévation de température favorise la diffusion au travers de la membrane et par conséquent est à proscrire lorsqu'on désire récupérer la totalité de la quantité d'un entraîneur introduit dans la saumure.

....

B - CONCLUSION.

L'électrolyse interne est un procédé ancien et comme tel, il n'a pas connu l'essor des techniques modernes qui sont à la disposition de l'Expérimentateur pour l'analyse ou la séparation des constituants d'une solution. Cependant, cette méthode particulièrement simple de mise en oeuvre a permis, à son époque, la réalisation de nombreux travaux en dépit de l'inexistence du matériel électronique perfectionné qui est actuellement utilisé par l'Electrochimiste (^{11,12}); employée à bon escient, elle donne les meilleurs résultats dans l'isolement rapide et quantitatif des traces d'une espèce dans une grande quantité de matière (¹⁰).

C'est pourquoi, nous avons voulu essayer de montrer dans le cadre de cette étude, que l'électrolyse interne est une méthode particulièrement bien adaptée à la séparation de divers éléments tels que : argent, palladium, tellure et cadmium, d'une solution de produits de fission à condition de réaliser le couplage convenable entre la cathode qui est un panier d'or ou de platine et une anode judicieusement choisie.

Le couplage direct reste néanmoins à proscrire puisque les dépôts réalisés sont spongieux.

Il ne nous a donc pas donné toutes les satisfactions souhaitées dans l'efficacité de la décontamination.

Nous avons donc été amenés à opérer à l'aide d'une cellule à compartiments séparés pour limiter le débit de la pile, grâce à l'adjonction d'une résistance de charge. Les dépôts que nous obtenons dans ces conditions sont suffisamment brillants et adhérents pour ne plus limiter l'efficacité de la décontamination.

Nous avons également cherché à mettre à profit dans cette technique les connaissances élémentaires que nous

....

possédons sur le rôle joué par différents paramètres physico-chimiques vis à vis des dépôts métalliques obtenus par apport extérieur d'énergie et nous avons essayé de montrer qu'il était possible de prévoir qualitativement un schéma de séparation rationnel du mélange argent, palladium, tellure et cadmium grâce à l'utilisation des diagrammes tension-pH établis par POURBAIX.

Malgré la force ionique particulièrement élevée, nous avons extrapolé les valeurs théoriques précédentes à une solution de chlorure de sodium à 300 g l^{-1} (saumure NaCl) pour établir un schéma théorique qui nous a permis de sélectionner quatre métaux susceptibles d'être utilisés en anode (cuivre, plomb, fer et zinc).

Les résultats expérimentaux obtenus à l'aide de l'examen des courbes de polarisation cathodique ou anodique établies pour les différents systèmes, nous ont permis d'éliminer le fer ainsi que le plomb comme métaux anodiques. Ils nous ont également permis d'étudier le rôle, ainsi que l'influence, de l'E.D.T.A. comme agent de complexage cathodique introduit en quantité convenable à différents pH.

L'emploi de traceurs radioactifs, ajoutés à leurs entraîneurs, nous a conduit à mesurer une grandeur directement liée à la constante de vitesse de dépôt : le temps de demi-réaction : $T_{1/2}$ de chacune des réactions cathodiques élémentaires.

On a enfin pu étudier l'influence de différents paramètres physico-chimiques tels que température, agitation, nature de la cathode, valeur de la résistance de charge, etc... sur le comportement cinétique des systèmes à l'aide de l'interprétation d'un certain nombre de courbes obtenues au cours du dépôt : $I = f(t)$, $I = f(E)$ ou $E = f(t)$.

On peut donc dire, au terme de cette étude, que l'électrolyse interne à compartiments séparés reste un moyen de choix comme méthode de séparation, à condition qu'elle soit

à la fois rapide et "quantitative".

Elle sera "quantitative" si :

- les caractéristiques courant-tension des systèmes cathodiques établies en régime potentiocinétique présentent un critère de réversibilité notoire,

- l'anode présumée présente des caractéristiques analogues dans le milieu considéré,

- la différence des potentiels d'équilibre est importante.

Elle sera "rapide" lorsque :

- la surtension cathodique représentera à elle seule la quasi-totalité des surtensions de la pile,

- l'expression ohmique de la résistance interne de la pile sera faible et du même ordre de grandeur que celle de la résistance de charge.

Son application peut rapidement déborder le cadre de la séparation de divers éléments et nous envisageons de l'utiliser comme moyen pratique et peu onéreux de récupération de l'argent dans les bains usagés de révélateurs photographiques à partir d'anodes sacrificielles à bon marché.

BIBLIOGRAPHIE

OUVRAGES GENERAUX.

- 1 - J.O'M. BOCKRIS et G.A. RAZUMNEY, Fundamental aspects of electrocrystallization, Plenum Press, N.Y. (1967).
- 4 - M. POURBAIX, Atlas d'équilibres électrochimiques, GAUTHIER VILLARS et Cie Ed., Paris (1953).
- 6 - G. CHARLOT, Mme J. BADOZ-LAMBLING, B. TREMILLON, Les réactions électrochimiques, MASSON et Cie Ed., Paris (1959).
- 7 - G. CHARLOT, L'analyse qualitative et les réactions en solution, MASSON et Cie Ed., Paris (1963).
- 8 - L.C. SILLEN et A.E. MARTELL, Stability constants of metal ion complexes. Special Publication n° 17, London, The Chimical Society (1964).

OUVRAGES PARTICULIERS ET PUBLICATIONS.

- 2 - B.E. CONWAY et J.O'M. BOCKRIS, Electrochimica Acta, 3, 340, (1961).
- 3 - F. VAN KOTE et J.C. CATONNE, Application de l'électrolyse interne à compartiments séparés à l'analyse radiochimique. II, Séparation de certains produits de fission. Sonderdruck aus Radiochimica Acta, 13, 145-149, (1970).
- 5 - J. ROYON, Eléments d'électrochimie, tome 1, C.E.S. 3° cycle : Technologie des matériaux, E.N.C.D.

....

- 9 -- F. VAN KOTE et J.C. CATONNE, Application de l'électrolyse interne à compartiments séparés à l'analyse radiochimique. I, Etude critique des différents paramètres.
- 10 -- F. CHARBONNIER, Electrolyse interne; Etude des paramètres et application, non publié, communication personnelle.
- 11 -- M. HAISSINSKY, Electrochimie des substances radioactives et des solutions extrêmement diluées. HERMAN et Cie Ed., Paris, (1946).
- 12 -- A. LASSIEUR, Electroanalyse rapide, Presses Universitaires Paris, (1927).
-

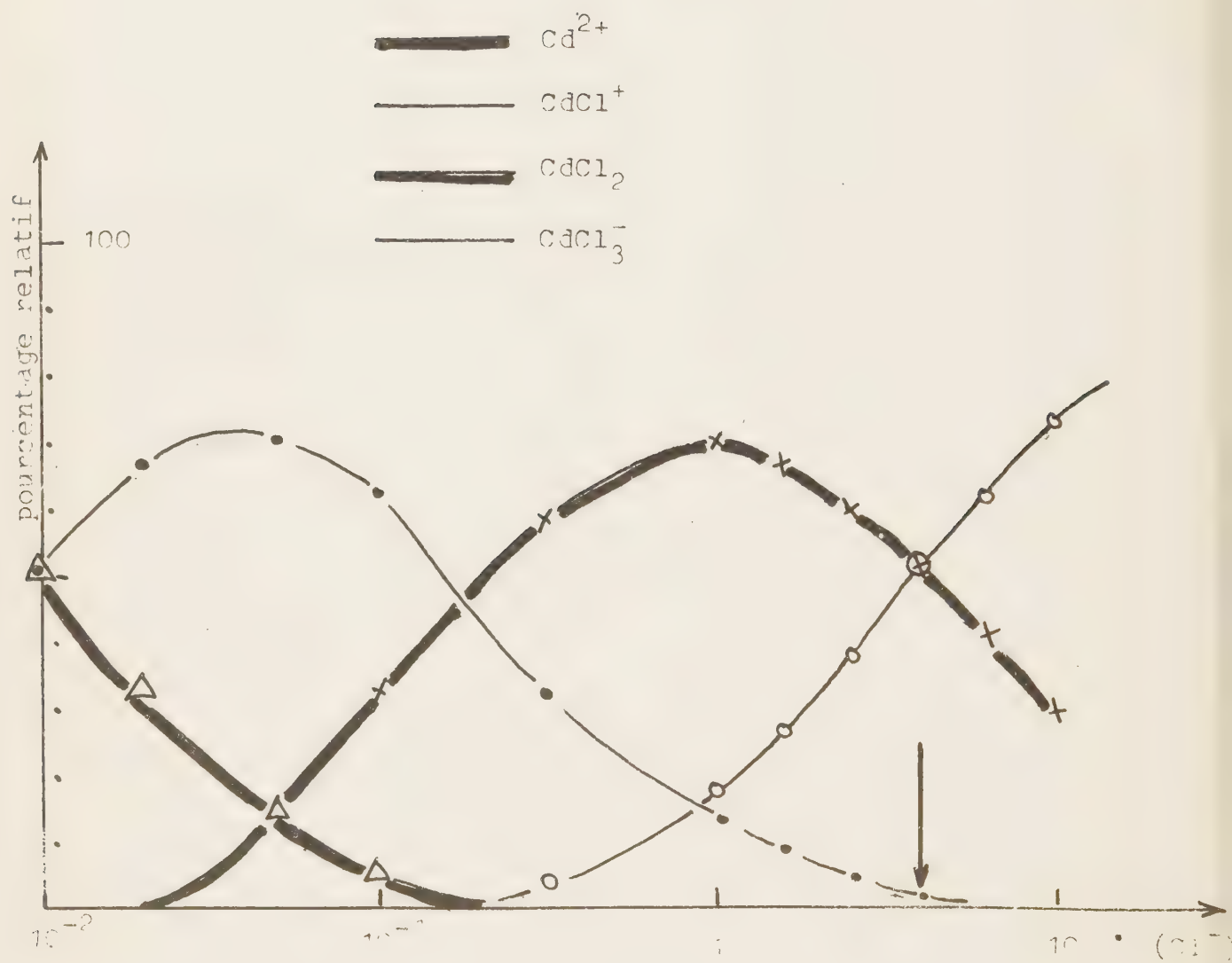


Diagramme de répartition des différents complexes chlorurés du cadmium, en fonction de la concentration en Cl^-

Diagrammes de répartition des espèces,
en fonction de la nature des différents
équilibres chimiques pouvant exister
entre Cl^- et Cd^{2+}

Equilibre chimique	Constante de stabilité
$\text{CdCl}_3^- \rightleftharpoons \text{CdCl}_2 + \text{Cl}^-$	$k_3 = 10^{+0,6}$
$\text{CdCl}_2 \rightleftharpoons \text{CdCl}^+ + \text{Cl}^-$	$k_2 = 10^{-0,7}$
$\text{CdCl}^+ \rightleftharpoons \text{Cd}^{2+} + \text{Cl}^-$	$k_1 = 10^{-2,0}$

Par application de la loi d'action des masses :

$$(\text{CdCl}^+) = (\text{Cd}^{2+}) \frac{(\text{Cl}^-)}{k_1}$$

$$(\text{CdCl}_2) = (\text{CdCl}^+) \frac{(\text{Cl}^-)}{k_2} = (\text{Cd}^{2+}) \frac{(\text{Cl}^-)^2}{k_1 k_2}$$

$$(\text{CdCl}_3^-) = (\text{CdCl}_2) \frac{(\text{Cl}^-)}{k_3} = (\text{CdCl}^+) \frac{(\text{Cl}^-)^2}{k_2 k_3} = (\text{Cd}^{2+}) \frac{(\text{Cl}^-)^3}{k_1 k_2 k_3}$$

Conservation de la quantité de matière :

$$C_{\text{Cd}} = (\text{Cd}^{2+}) \left(1 + \frac{(\text{Cl}^-)}{k_1} + \frac{(\text{Cl}^-)^2}{k_1 k_2} + \frac{(\text{Cl}^-)^3}{k_1 k_2 k_3} \right) = (\text{Cd}^{2+}) (1+a+b+c)$$

Pourcentage relatif d'une des espèces en fonction de (Cl^-) :

$$\% \text{ CdCl}^+ = \frac{a}{1 + a + b + c} \cdot 100$$

PERMIS D'IMPRIMER

DOCTORAT : D'UNIVERSITE

THESE DE

NOM : CATONNE

Prénoms : JEAN CLAUDE

né le 27 FEVRIER 1940. à PARIS 15ème Dép^t :

1ère THESE : Contribution à la séparation de divers éléments par
électrolyse interne.

2e THESE (Propositions faites par l'Université) :



Vu et Approuvé

PARIS, le 15 Décembre 1971

Le Président

de l'Université de PARIS VI

A. HERPIN

A handwritten signature in dark ink, appearing to be "A. Herpin", written over the printed name.

